

الكيمياء

CHEMISTRY

للسف السادس العلمي

الفرع التطبيقي

التأليف

أ.د. عمارة هاني الدجيلي
د. سمير حكيم كريم
خليل رحيم علي
أ.د. سرمد بهجت ديكران
ماجد حسين خلف
هدى صلاح كريم

تنقيح

لجنة متخصصة في وزارة التربية

المشرف العلمي على الطبع: خلود مهدي سالم

المشرف الفني على الطبع: هبة صلاح مهدي



الموقع الرسمي للمديرية العامة للمناهج على شبكة الانترنت

www.manahj.edu.iq

البريد الالكتروني] Info@manahj.edu.iq
manahjb@yahoo.com



قسم التحضير الطباعي

الفهرس

المقدمة

4

5 الفصل الاول : الثرموداينمك

45 الفصل الثاني : الاتزان الكيمائي

67 الفصل الثالث : الاتزان الايوني

93 الفصل الرابع : تفاعلات التأكسد والاختزال والكيمياء الكهربائية

135 الفصل الخامس : الكيمياء التناسقية

157 الفصل السادس : طرائق التحليل الكيمائي

185 الفصل السابع : الكيمياء الصناعية

مقدمة

يمثل كتاب الكيمياء - للصف السادس العلمي الفرع التطبيقي الحلقة الاخيرة في سلسلة كتب الكيمياء للمرحلة الثانوية - بمستويها المتوسط والاعدادي، وقد بذلت اللجنة المكلفة بتنقيح هذا الكتاب جهداً لتنفيذ مانتصت عليه الاهداف والمفردات بشأن الآتي :-

اولاً: ان يكون محتوى الكتاب صلة مباشرة وثقى بين مناهج الكيمياء في المرحلة الثانوية ومثيلاتها في المرحلة الجامعية الاولى بشتى الفروع. بما تضمنه الكتاب من نظريات ومبادئ حديثة. وتطبيقات عملية ورياضية لمعظمها.

ثانياً: متابعة النمو التدريجي لحتوى المفردة علمياً وتربوياً مع النمو الانفعالي والمعرفي للطالب منذ الصف الاول المتوسط مروراً بالسنوات اللاحقة وما رافقها من تراكم لخزين احتياطي من المعلومات الكيميائية المتجددة.

ثالثاً: دقة التنسيق في المعلومات الموازنة والمقاربة مع العلوم الاخرى. سيما الفيزياء والرياضيات.. حيث التغيرات المتسارعة والتطور الناتج عن الاكتشافات والبحوث المتتالية يفرض دقة فائقة في التنسيق بين هذه العلوم فضلاً عن علم الاحياء ومايحتويه من فروع حديثة ذات صلة عضوية مباشرة بالكيمياء.

رابعاً: التوسع الافقي في محتوى اغلب المفردات بما ينسجم وحاجات المجتمع بأسلوب لايدخل الملل في ذهن الطالب. وفي الوقت نفسه يشجع المدرس على فتح افاق جديدة امام الطلبة وتشويقهم لمتابعة جزء ولو بسيط من التقدم العلمي العالمي في الكيمياء عن طريق وسائل الاتصال الحديثة.

خامساً: تم الاكثار من الامثلة المحلولة والتمارين والاسئلة في نهاية الفصل... املين من الاخوة المدرسين الابتعاد كلياً عن اقحام افكار علمية جديدة غير مطروقة ضمن الفصل في هذه المرحلة... تقليلاً للاجتهادات الفردية التي تنعكس سلباً على الطالب وسيما ضمن موضوعي الاتزان الايوني والعضوية.. تيسيراً للطلبة في اجتياز مريح لهذه المرحلة الحرجة التي تمثل انعطافاً في حياة الطلبة وبعبارة اكثر تركيزاً: تأمل اللجنة من الاخوة المدرسين الأفاضل الاكتفاء بحدود مادة المنهج الرسمي المقرر.

سادساً: الجانب العملي تود اللجنة التأكيد على تعليم الطلبة على استخدام الادوات المختبرية والاجهزة الحديثة، لترسيخ الافكار والمفاهيم النظرية من جهة واشباع شوق الطالب بمتابعة النتائج العملية من جهة اخرى.

سابعاً: ان الكتاب بعد ان استكملت متطلبات الانجاز لايستغني ابداً عن اراء المدرسين من ذوي الخبرة واولياء امور الطلبة والاختصاصيين واساتذة الجامعة برفد الطبقات اللاحقة بما يروونه ملائماً لأستمرار تطوير الكتاب وتحديثه للنهوض بالعملية التربوية.

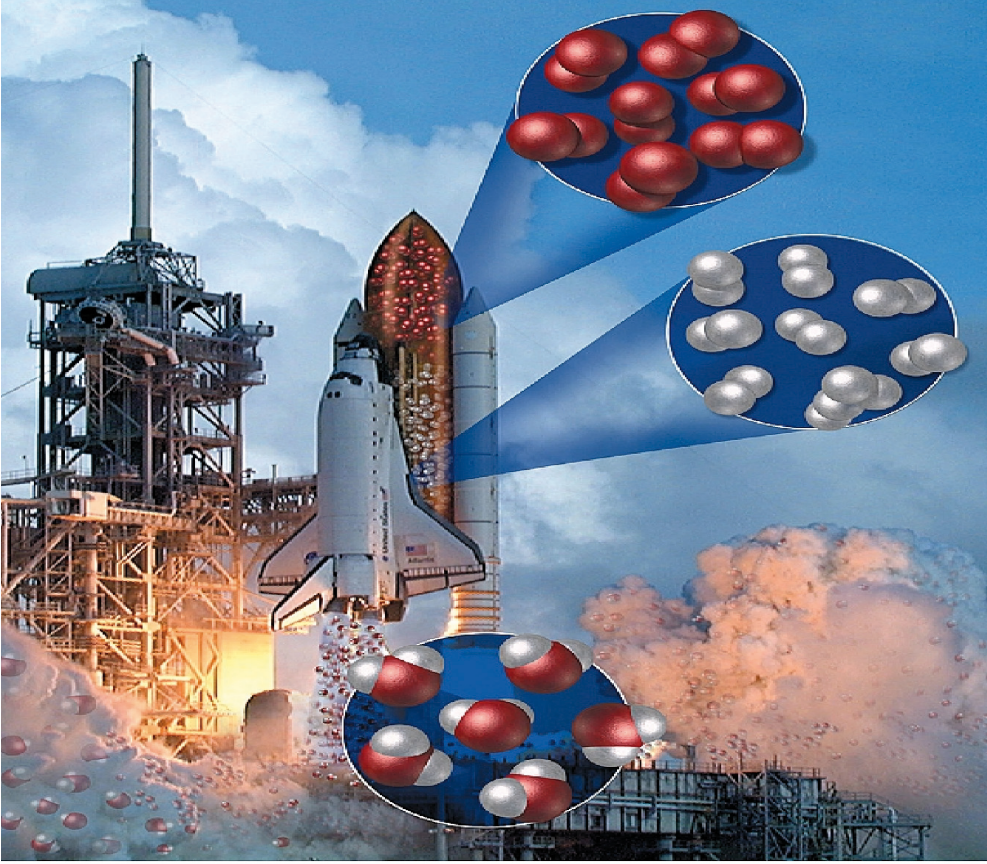
لذا تأمل اللجنة مخلصه موافاة المديرية العامة للمناهج في موقعها على شبكة الانترنت بكل مامن شأنه المساهمة الحادة برفع المستوى العلمي لمادة الكيمياء لطلبتنا الاعزاء....

ومن الله التوفيق

المؤلفون

Thermodynamics

1



بعد الإنتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يُعرّف علم الثرموداينمك ، الطاقة ، وحدات الطاقة ، النظام ، المحيط ، المجموعة ، انواع الانظمة .
- يتعرف على مصطلحات الحرارة ، السعة الحرارية ، الحرارة النوعية ، حرارة التفاعل المقاسة تحت ضغط ثابت .
- يتعلم ماذا تعني الانثالي وما هي علاقتها مع حرارة التفاعل وهل هي دالة حالة من الخواص الشاملة ام المركزة وما هي وحداتها .
- يحدد هل ان التفاعل باعث للحرارة ام ماص للحرارة وربط هذا مع اشارة التغير في انثالي التفاعل .
- يكتب المعادلة الحرارية مُحدداً بشروط كتابتها ويبين اختلافها عن المعادلة الكيميائية .
- يميز بين انثالي التفاعل القياسية وانثالي التكوين القياسية وانثالي الاحتراق القياسية ويتمكن من استخراج قيمها من بعضها .
- يتعرف على الطرق المستخدمة لحساب انثالي التفاعل
- يميز بين العمليات التلقائية وغير التلقائية ويتعرف على دالة الانتروبي وطاقة كس الحرارة .
- يتعلم حساب انتروبي التفاعل القياسية من قيم الانتروبي المطلقة وحساب طاقة كس الحرارة للتفاعل القياسية من قيم طاقة كس الحرارة للتكوين القياسية .
- يفهم معادلة كس ويبين طريقة استخدامها لمعرفة اتجاه سير التفاعلات الكيميائية بالاعتماد على قيم الانثالي والانتروبي ، ويشترك علاقه تروتن .

تعرفنا في دراستنا السابقة على عدة انواع من الطاقة مثل الطاقة الحرارية والطاقة الكهربائية والطاقة الميكانيكية والطاقة الضوئية والطاقة النووية والطاقة الكيميائية... الخ، ان هذه الانواع المختلفة من الطاقات تكون مخزونة في جميع المواد وتظهر عند تحولها من شكل الى آخر. يوحى الاختلاف في اشكال الطاقة ان كلاً منها قائم بحد ذاته ولا يوجد بينها علاقة، الا ان هذا غير صحيح، لانه تحت ظروف معينة يمكن تحويل الطاقة من شكل الى آخر. الشروموداينمك علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها ويهدف نحو تحويل اكبر قدر ممكن من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود الى انواع اخرى من الطاقات مثل الطاقة الميكانيكية للاستفادة منها في عمل المحركات. يفسر علم الشروموداينمك ظواهر عديدة اهمها:

- 1- سبب حدوث التفاعلات الكيميائية.
 - 2- التنبؤ بحدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية عندما توجد مادة او اكثر تحت ظروف معينة.
 - 3- حدوث بعض التفاعلات تلقائياً واخرى لا تحدث ابداً بشكل تلقائي عند نفس الظروف.
 - 4- سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواء في التفاعلات نفسها او في الوسط المحيط بها.
- ومن ناحية اخرى، لا يهتم علم الشروموداينمك بعامل الزمن الذي يستغرقه حدوث التفاعلات، فهو يبنى فقط فيما اذا كان تفاعل معين (او اي تغير بصورة عامة) قابل للحدوث او غير قابل للحدوث، دون ان يبين سرعة حدوث هذا التغيير، لان سرعة حدوث التفاعل من اهتمام علم الحركيات الذي درسناه في المرحلة الخامسة.

يمكن تقسيم الطاقة بشكل عام الى قسمين رئيسيين هما الطاقة الكامنة (**Potential Energy**) والطاقة الحركية (**Kinetic Energy**). تشمل الطاقة الكامنة الطاقة الكيميائية المخزونة في جميع انواع المواد وجميع انواع الوقود. اما بالنسبة للطاقة الحركية فهي تشمل طاقة جميع الاجسام المتحركة مثل الجزيئات والماء المتحرك وكذلك السيارات والطائرات والصواريخ وغيرها. فعلى سبيل المثال، تتحول الطاقة الكامنة في الماء الى طاقة حركية اذا تمت حركة الماء من اعلى الشلال الى اسفله لان الطاقة الناتجة يمكن ان تدور المحرك لتوليد الطاقة الكهربائية. لذا ينص القانون الاول في علم الشروموداينمك على ان **”الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن يمكن تحويلها من شكل الى آخر“**.

2-1 وحدات الطاقة ودرجة الحرارة

ان الوحدات المستخدمة للتعبير عن الطاقة حسب النظام الدولي للوحدات (SI) هي الجول (Joule) ورمزه (J) ويعبر عنه حسب الاتي :

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2$$

حيث kg وحدة الكيلوغرام (kilogram) و m وحدة المتر (meter) و s وحدة الثانية (second).

تعرف الطاقة الحركية (KE) بانها تساوي حاصل ضرب نصف في الكتلة {m (kg)} في مربع السرعة {v (m/s)} .

$$KE = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

فاذا تحرك جسم ، كتلته 2 kg مسافة متر واحد 1 m خلال ثانية واحدة 1 s فانه سيمتلك طاقة حركية (KE) مقدارها 1 J .

$$KE = \frac{1}{2} (2 \text{ kg}) \cdot (1 \text{ m/s})^2 = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2 = 1 \text{ J}$$

كما ان وحدات درجة الحرارة المستخدمة في الترموداينمك هي الكلفن (K) وتحسب من درجة الحرارة بالوحدات السيليزية °C باستخدام العلاقة المعروفة الاتية :

$$T (\text{K}) = t (^\circ\text{C}) + 273$$

3-1 بعض المصطلحات الترموداينمكية

من اهم المصطلحات الترموداينمكية هو النظام (System) الترموداينمكي والذي هو عبارة عن جزء معين من الكون (نهتم بدراسته) يتكون من المادة او المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية وكيميائية محدودة داخل حدود معينة (Boundaries) قد تكون حقيقية او تخيلية اما ما تبقى خارج هذه الحدود فيسمى بالمحيط (Surrounding) . يسمى النظام والمحيط بالكون (Universe) ولكننا سنطلق عليهما بالمجموعة :

$$\text{المجموعة} = \text{النظام} + \text{المحيط}$$

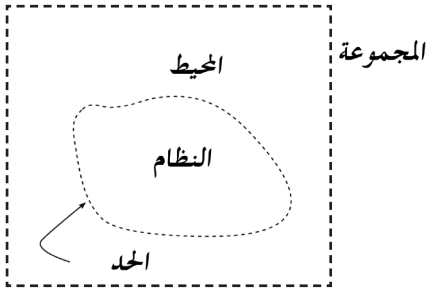
هل تعلم

ان كل دفقة قلب تستهلك 1 J من الطاقة .

انتبه !

يجب التفريق بين وحدة المتر

(M) والكتلة (m)

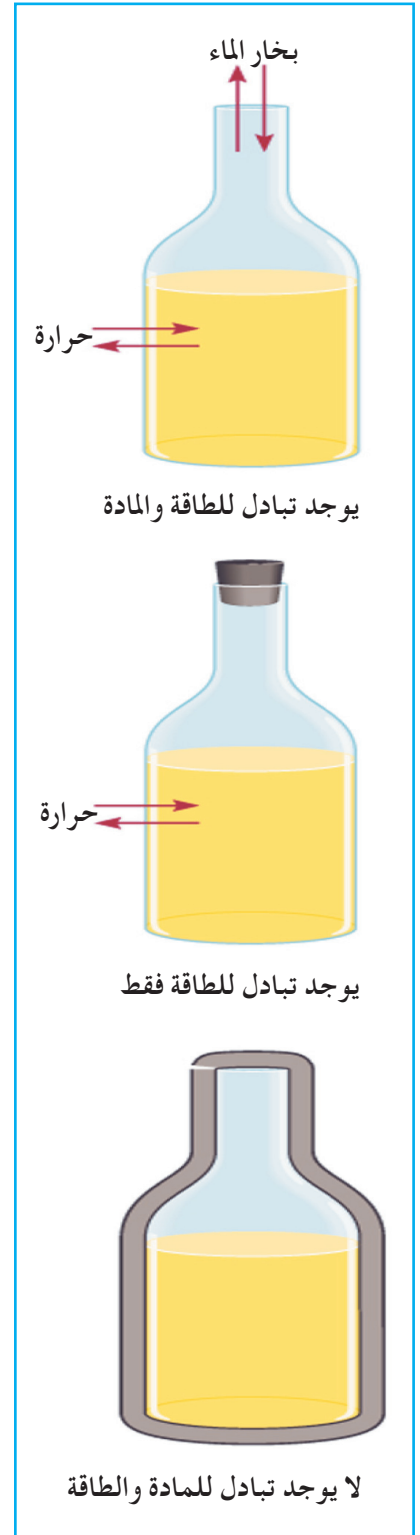


مخطط والمجموعة . للنظام والمحيط

وقد توجد علاقة بين النظام والمحيط وحسب هذه العلاقة يمكن تقسيم النظام الى ثلاثة انواع وهي :

1- النظام المفتوح Open System

يكون النظام مفتوحاً اذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط . مثال ذلك ، اناء معدني يحتوي على ماء مغلي ، فانه يلاحظ ان مادة النظام ، وهي الماء تتصاعد على شكل بخار الى المحيط ، كما ان حرارة الماء (طاقته) تتسرب الى المحيط ايضاً .



2- النظام المغلق Closed System

يكون النظام مغلقاً اذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل الطاقة فقط ولا تسمح بتغيير كمية مادة النظام . فإذا تم اغلاق الاناء المعدني المذكور اعلاه باحكام ، فسوف تتسرب حرارة الماء في هذه الحالة الى المحيط بينما تبقى كمية الماء (مادة النظام) ثابتة .

3- النظام المعزول Isolated System

ويكون النظام معزولاً اذا كانت حدود النظام لا تسمح بتبادل المادة والطاقة مع المحيط اي ان النظام لا يتأثر ابداً بالمحيط ، مثال ذلك ، الثرموس ، حيث انه يحفظ حرارة النظام ومادته من التسرب للمحيط .

وتسمى المتغيرات الفيزيائية للنظام ، التي من الممكن ملاحظتها او قياسها مثل عدد مولات المادة او المواد الموجودة في النظام و الحالة الفيزيائية للمواد والحجم والضغط ودرجة الحرارة بخواص النظام .

4-1 الحرارة Heat

تُعدُّ الحرارة احد أشكال الطاقة الشائعة في حياتنا اليومية ونرمز للحرارة بالحرف (q)، والحرارة هي انتقال الطاقة الحرارية بين جسمين ، درجة حرارتهما مختلفة ، اما درجة الحرارة فهي مقياس للطاقة الحرارية . تتناسب الحرارة المفقودة او المكتسبة لجسم ما طردياً مع التغير في درجات الحرارة . ويرمز للتغير بالرمز (Δ) الذي يوضع قبل رمز الدالة المتغيرة . فالتغير في درجة الحرارة يكون على الصورة الآتية :

انواع الانظمة في الثرموداينمك

$$\Delta T = T_f - T_i$$

حيث T_f درجة الحرارة النهائية (f من final وتعني نهائي)، و T_i درجة الحرارة الابتدائية (i من initial وتعني ابتدائي)، لذا فالتناسب بين الحرارة (q) والتغير في درجة الحرارة يمكن كتابته على الصورة الآتية:

الجدول 1-1

قيم الحرارة النوعية لبعض المواد عند درجة حرارة (25 °C)

الحرارة النوعية ζ (J/g · °C)	المادة
4.18	ماء (سائل)
2.44	كحول الايثيل
2.03	ماء (صلب)
2.01	ماء (غاز)
1.83	بريليوم
1.023	مغنيسيوم
0.90	المنبيوم
0.65	كالسيوم
0.45	حديد
0.30	سترونتيوم
0.24	فضة
0.20	باريوم
0.13	رصاص
0.13	ذهب

$$q \propto \Delta T \quad (1)$$

ويحول التناسب الى مساواة بضرب ΔT بثابت تناسب يدعى السعة الحرارية C :

$$q = C \cdot \Delta T \quad (2)$$

وتعرف السعة الحرارية (Heat capacity) بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة m مقدره بالغرام $\{m(g)\}$ من اي مادة درجة سيليزية واحدة ووحدتها هي (J/°C). وترتبط السعة الحرارية مع الحرارة النوعية (ζ) (Specific heat) بالعلاقة الآتية:

$$C = \zeta \times m \quad (3)$$

اما الحرارة النوعية فتعرف على انها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة غرام واحد (1g) من اي مادة درجة سيليزية واحدة، وحدة الحرارة النوعية هي (J/g · °C). وبتعويض قيمة C من المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على العلاقة الآتية:

$$q(J) = \zeta(J/g \cdot ^\circ C) \times m(g) \times \Delta T(^{\circ}C)$$

يوضح الجدول (1-1) قيم الحرارة النوعية لبعض المواد.

انتبه!

الحرف اللاتيني (ζ) يقرأ

زيتا (Zeta)

مثال 1-1

ما مقدار الحرارة الناتجة من تسخين قطعة من الحديد كتلتها 870 g من 5 °C الى 95 °C ؟ علماً أن الحرارة النوعية للحديد 0.45 J/g · °C.

الحل:

نجد التغير في درجة الحرارة

$$\Delta T = (T_f - T_i)^\circ\text{C} = (95 - 5)^\circ\text{C} = 90^\circ\text{C}$$

باستخدام العلاقة التالية نحسب كمية الحرارة q :

$$q (\text{J}) = c (\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}) \times m (\text{g}) \times \Delta T (^\circ\text{C})$$

$$q (\text{J}) = 0.45 (\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}) \times 870 (\text{g}) \times 90 (^\circ\text{C}) = 35235 \text{ J}$$

والحرارة المستهلكة من تسخين قطعة الحديد بوحدة kJ كالآتي :

$$q (\text{kJ}) = q (\text{J}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})}$$

$$q (\text{kJ}) = 35235 (\text{J}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})} = 35.2 \text{ kJ}$$

تمرين 1-1

تغيرت درجة حرارة قطعة من المغنيسيوم كتلتها 10 g من 25°C الى 45°C مع اكتساب حرارة مقدارها 205 J . احسب الحرارة النوعية لقطعة المغنيسيوم.

$$c : 1.03 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

5-1 حرارة التفاعل (التغير في الانتالبي) Enthalpy

تحدث اغلب العمليات الكيميائية عند ضغط ثابت، وقليل جداً منها يحدث عند حجم ثابت. لذلك فان الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي يجري قياسها بشكل اسهل عند ضغط ثابت (الضغط الجوي) من عملية قياسها عند حجم ثابت. يسمى التغير في حرارة التفاعل عند ضغط ثابت بحرارة التفاعل او التغير في الانتالبي او بشكل ابسط بانثالبي التفاعل (Enthalpy of reaction) والتي يرمز لها بالرمز (H) وللتغير بالانتالبي ΔH والتي تساوي بالضبط حرارة التفاعل المقاسة عند ضغط ثابت اي:

$$\Delta H = q_p$$

حيث q_p تمثل الحرارة المقاسة عند ضغط ثابت (P) من Pressure وتعني ضغط).

فاذا تم اعتبار التفاعل الكيميائي عبارة عن نظام، فقيم التغير في الانتالبي تخبرنا هل ان التفاعل باعث للحرارة او ماص للحرارة. فاذا رمز لانتالبي التفاعل بالرمز ΔH_r (حيث r من reaction وتعني تفاعل) فيكون الآتي:

● اذا كانت ΔH_r اصغر من صفر ($\Delta H_r < 0$) اي: قيم ΔH_r سالبة ($\Delta H_r = -$) فالتفاعل يكون باعثة للحرارة (Exothermic reaction).

● اذا كانت ΔH_r اكبر من صفر ($\Delta H_r > 0$) اي قيم ΔH_r موجبة ($\Delta H_r = +$) فالتفاعل يكون ماصاً للحرارة (Endothermic reaction).

ويجب ملاحظة ان التغير في انثالي التفاعل يساوي:

$$\Delta H_r = \Delta H (\text{Products}) - \Delta H (\text{Reactants})$$

حيث (Products) تعني النواتج و (Reactants) تعني المتفاعلات.



الالعب النارية تفاعلات باعثة للحرارة

6-1 دالة الحالة State Function

هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية (Initial state) للنظام قبل التغير، والحالة النهائية (Final state) للنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق او المسار الذي تم من خلاله التغير.

ومن امثلة دالة الحالة، الانثالي. وسنتعرف لاحقاً على دوال اخرى مثل الانتروبي وطاقة كبس الحرارة التي تمثل دوال حالة ايضاً [الشكل (1-1)].

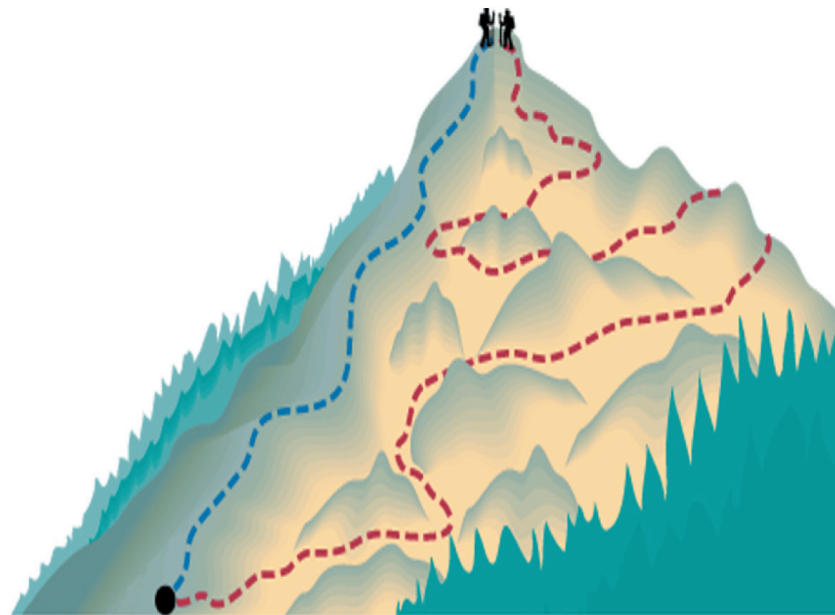
اما الحرارة او الشغل فقيمها تتغير كثيراً بتغير ظروف التجربة، وبالتالي فهي لاتعتبر دوال حالة حيث انها تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير،

لذا فهي لاتعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام فقط.

لايمكن قياس القيمة المطلقة لدوال الحالة وانما يمكن قياس مقدار التغير (Δ) لهذه الدوال. على سبيل المثال، لايمكن قياس القيمة المطلقة للانثالي وانما قياس مقدار التغير بالانثالي والتي تساوي:

$$\Delta H = \Delta H_f - \Delta H_i$$

حيث f من final وتعني نهائي، و i من initial وتعني ابتدائي.



الشكل 1-1

دالة الحالة تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام فقط ولا تعتمد على المسارات التي يسلكها النظام. كلا المتسلقين استنفذا نفس الطاقة للوصول الى القمة بالرغم من سلوكهما مسارين مختلفة.

7-1 الخواص العامة للمواد

تقسم الخواص العامة للمواد الى نوعين:

1- الخواص الشاملة (Extensive Properties): وهي تشمل جميع

الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانتالبي والانتروبي والطاقة الحرة .. الخ.

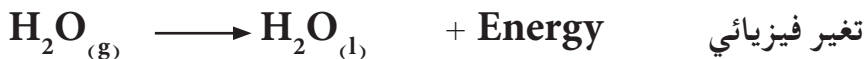
2- الخواص المركزة (Intensive Properties): وتشمل جميع

الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية ... الخ.

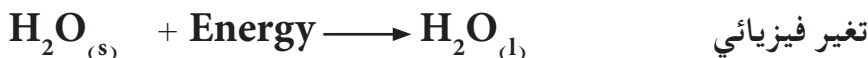
مما تقدم يلاحظ ان الانتالبي دالة حالة وهي خاصية شاملة لانها تعتمد على كمية المادة. فالتغير في انتالبي تفاعل 2 mole من مادة يساوي ضعف التغير في انتالبي تفاعل 1 mole من المادة نفسها.

8-1 الكيمياء الحرارية Thermochemistry

علم يهتم بدراسة الحرارة الممتصة (Absorbed heat) والمنبعثة (المتحررة) (Evolved heat) نتيجة التغيرات الفيزيائية والكيميائية، أو بمعنى أبسط تهتم الكيمياء الحرارية بحساب انتالبي التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية. وكما اشرنا سابقاً اذا كانت قيم ΔH_r سالبة فالتفاعل يكون باعث للحرارة، اما عندما تكون موجبة فالتفاعل ماص للحرارة. فاذا اعتبرنا ان التفاعل هو النظام، فالتفاعل الباعث للحرارة يحول الطاقة الحرارية من النظام الى المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:

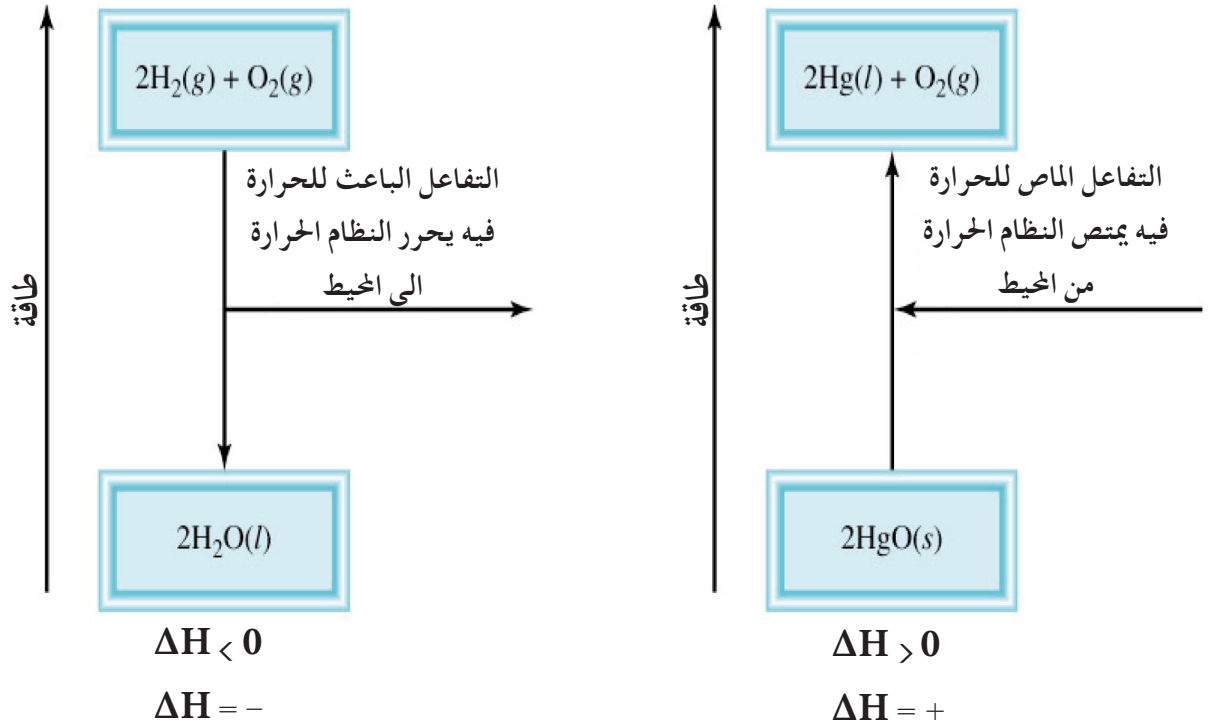


اما التفاعل الماص للحرارة ففيه يمتص النظام الطاقة الحرارية من المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:



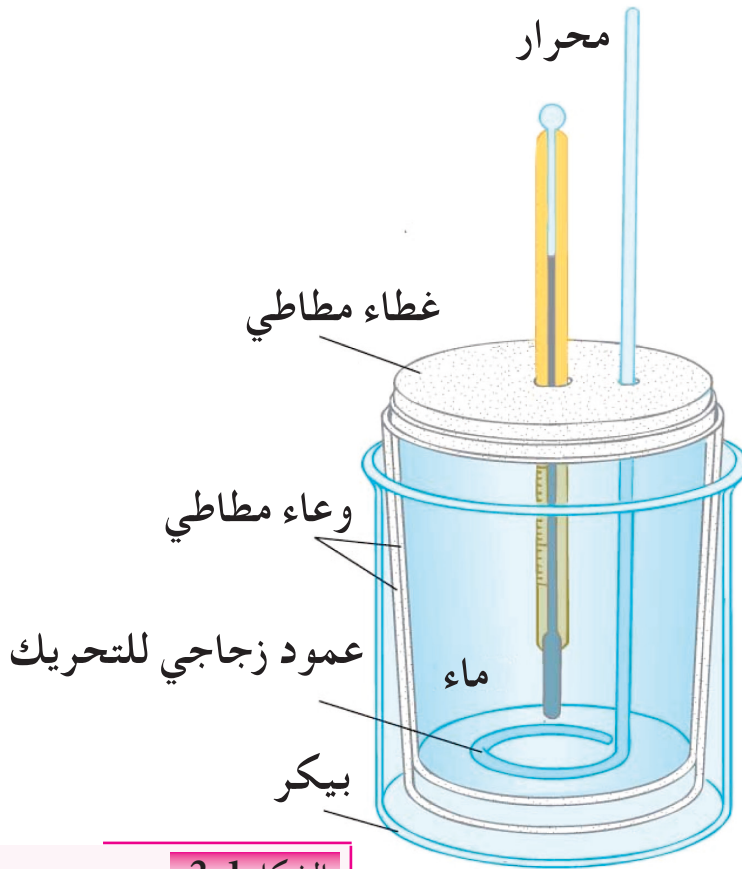
التعبئة!

عندما تُكتب كلمة الطاقة (Energy) في جهة المتفاعلات فالتفاعل ماص للحرارة. وعندما تُكتب كلمة الطاقة (Energy) في جهة النواتج فالتفاعل باعث للحرارة.



تفاعلات باعثة و ماصة للحرارة

9-1 قياس انتالبي التفاعل



الشكل 2-1

المسعر الحراري المستخدم
لقياس انتالبي التفاعلات تحت
ضغط ثابت.

يستخدم لقياس حرارة التفاعل (انتالبي التفاعل) الممتصة أو المتحررة في التفاعل الكيميائي عند ثبوت الضغط جهاز يسمى المسعر (Calorimeter). توضع فيه كميات معروفة من المواد المتفاعلة. يتكون المسعر من وعاء للتفاعل مغمور في كمية معينة من الماء (معروفة الكتلة) موجودة في وعاء معزول عزلاً جيداً. ويوضح الشكل (2-1) المسعر الحراري المستخدم لقياس انتالبي التفاعلات. وبما أن الحرارة المتحررة من التفاعل ترفع درجة حرارة الماء والمسعر لذا يمكن قياس كميتها من الزيادة في درجة الحرارة إذا كانت السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته معروفة.

باستخدام المسعر الموضح في الشكل (2-3)، وضعت 3 g من مركب الكلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) الكتلة المولية للكلوكوز (180 g/mole) في وعاء العينة ثم ملئ وعاء التفاعل بغاز الاوكسجين. وضع هذا الوعاء داخل الوعاء المعزول الذي ملئ بكمية 1200 g من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$) وكانت درجة الحرارة الابتدائية تساوي 21.0°C . احرق بعد ذلك المزيج وعند قياس درجة الحرارة وجد ان التفاعل رفع درجة حرارة المسعر ومحتوياته الى 25.5°C . احسب كمية الحرارة المتحررة بوحدة kJ نتيجة احتراق 1 mole من الكلوكوز. على فرض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة.

الحل:

التغير في درجات الحرارة

$$\Delta T = (T_f - T_i)^\circ\text{C} = (25.5 - 21.0)^\circ\text{C} = 4.5^\circ\text{C}$$

يمكن إيجاد كمية الحرارة باستخدام العلاقة التالية لان السعة الحرارية للمسعر مهملة.

$$q \text{ (J)} = \zeta \text{ (J/g} \cdot ^\circ\text{C)} \times m \text{ (g)} \times \Delta T \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$q \text{ (J)} = 4.2 \text{ (J/g} \cdot ^\circ\text{C)} \times 1200 \text{ (g)} \times 4.5 \text{ (}^\circ\text{C)} = 22680 \text{ J}$$

وبما اننا نريد حساب الحرارة المتحررة فإن هذه الكمية من الحرارة يجب أن تكون سالبة، أي تساوي (-22680 J). ولكوننا نحتاج الحرارة المتحررة من احتراق 1 mole من الكلوكوز فيجب ان نقسم هذه الحرارة على عدد المولات المكافئة في 3 g من الكلوكوز. ونستخدم لهذا الغرض العلاقة التي تربط عدد المولات (n) مع الكتلة (m) والكتلة المولية (M).

$$n \text{ (mol)} = \frac{m \text{ (g)}}{M \text{ (g/mol)}} = \frac{3 \text{ (g)}}{180 \text{ (g/mol)}} = 0.017 \text{ mol}$$

لذا فالحرارة المتحررة من احتراق 1 mole من الكلوكوز تساوي:

$$q = \frac{-22680 \text{ J}}{0.017 \text{ mol}} = -1334118 \text{ J/mol}$$

وطالما ان هذه الحرارة تم قياسها في المسعر المفتوح تحت تأثير الضغط الجوي اي بثبوت الضغط فمعنى انها تمثل انثالي التفاعل اي :

$$\Delta H = q_p = -1334118 \text{ J/mol}$$

تمرين 1-2

اذا تم حرق 3 g من مركب الهيدرازين (N_2H_4) (كتلته المولية تساوي 32 g/mole) في مسعر مفتوح يحتوي على 1000 g من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$) فإن درجة الحرارة ترتفع من 24.6°C الى 28.2°C . احسب الحرارة المتحررة نتيجة الاحتراق والانثالي لاحتراق 1 mole من الهيدرازين بوحدة kJ/mol على افتراض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة.
ج: -161 kJ/mol

والوحدة J/mol هي وحدة الانثالي. ولايجادها بوحدة kJ تحول وحدة J الى kJ وحسب الاتي :

$$\Delta H (\text{kJ/mol}) = \Delta H (\text{J/mol}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})}$$

$$\Delta H (\text{kJ/mol}) = -1334118 (\text{J/mol}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})} = -1334 \text{ kJ/mol}$$

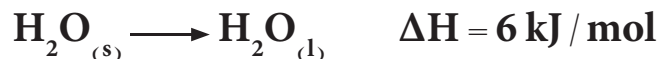
لذا فكمية الحرارة، اي: انثالي احتراق مول واحد من الكلوكوز تساوي

$$-1334 \text{ kJ/mol}$$

10-1 المعادلة الكيميائية الحرارية

تختلف كتابة المعادلة الكيميائية الحرارية (التي تعبر عن التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية) عن كتابة المعادلات الكيميائية الاخرى. فلا بد للمعادلة الكيميائية الحرارية ان تبين ما يأتي :

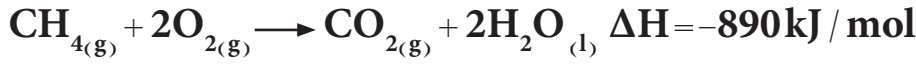
1 - اشارة التغير في الانثالي المصاحبة للتفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي اي ان تكون ذات اشارة سالبة او موجبة. فالاشارة الموجبة للانثالي تعني ان التفاعل او العملية ماصة للحرارة. فعلى سبيل المثال، يعبر عن عملية انصهار الجليد :



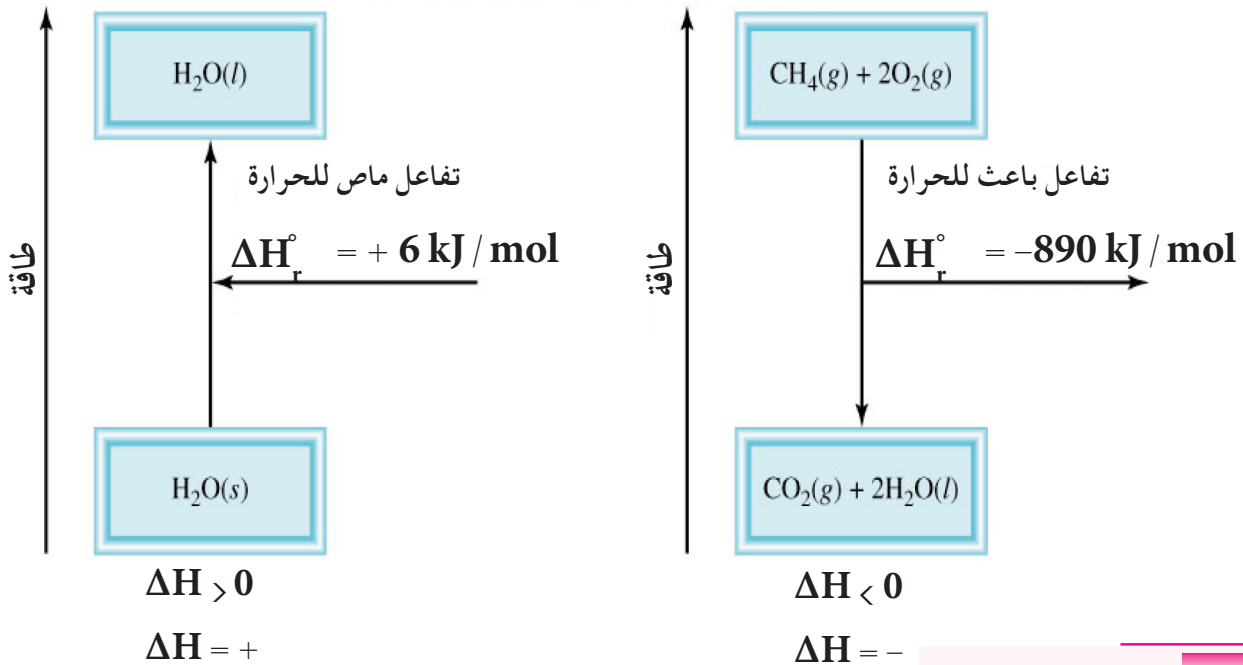
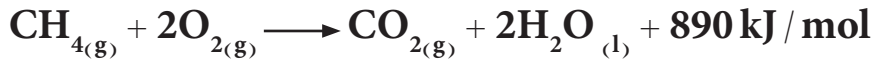
وهذا يعني انه يتم امتصاص حرارة مقدارها 6 kJ/mol عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm . ويمكن تضمين الحرارة الممتصة في المعادلة الحرارية نفسها بوضعها مع المواد المتفاعلة (الطرف الايسر للتفاعل) وعلى الشكل الاتي :



اما الاشارة السالبة للانثالبي فانها تعني ان العملية باعثة للحرارة. فعلى سبيل المثال ، التفاعل الاتي :

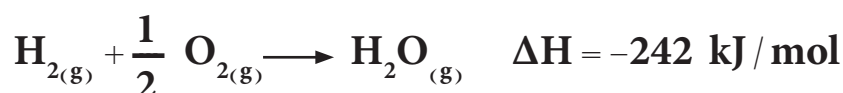
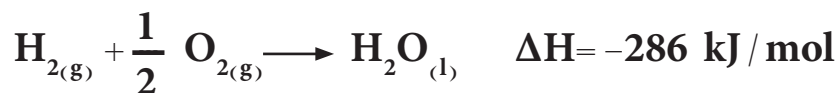


وهذا يعني انه تم تحرير (انبعاث) حرارة مقدارها 890 kJ / mol عند حرق 1 mole من غاز الميثان عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm . وعندما تكون الحرارة منبعثة في التفاعل الحراري فيمكن كتابتها ضمن التفاعل الكيميائي مع النواتج ، فالتفاعل اعلاه يمكن اعادته كتابة على الصورة الاتية :

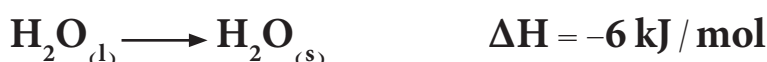


انصهار الجليد ماص للحرارة وتفاعل احتراق الميثان تفاعل باعث للحرارة.

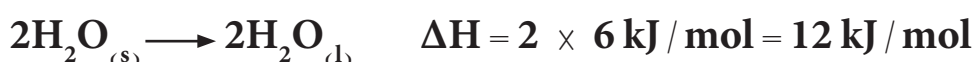
2 - يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد الداخلة في التفاعل والنتيجة منه وتستخدم لهذا الغرض عادة حروف هي s (من solid وتعني صلب) و l (من liquid وتعني سائل) و g (من gas وتعني غاز) و aq (من aqueous وتعني "محلول مائي"). ويعود السبب في ذلك لان كمية الحرارة الممتصة او المتحررة تتغير بتغير الحالة الفيزيائية لمواد التفاعل ، والمثال التالي يوضح ذلك :



3 - اذا تم عكس العملية (تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي) فاشارة انثالي التفاعل تتغير من الموجب للسالب اذا كانت اشارتها موجبة في الاصل، ومن السالب للموجب اذا كانت اشارتها سالبة في الاصل.



4 - عند ضرب أو قسمة طرفي المعادلة بمعامل عددي معين يجب ان تجري نفس العملية على قيمة الانثالي.



11-1 انثالي التفاعل القياسية Standard Enthalpy of Reaction

عندما يتم قياس قيمة الانثالي عند ظروف قياسية والتي هي درجة حرارة 25°C (298 K) وضغط 1 atm ، تسمى القيمة المقاسة بالانثالي القياسية للتفاعل ويرمز لها بالرمز ΔH_r° . ولا بد هنا ان نشير الى عدم الالتباس مع الظروف القياسية التي اشرنا لها في السنوات السابقة عند دراستنا للغازات ورمزنا لها بالرمز (Standard Temperature and Pressure) (STP) والتي هي درجة حرارة 0°C (273 K) وضغط 1 atm .

لنكتب الان تفاعلاً حرارياً يشتمل على جميع النقاط التي اشير اليها اعلاه.



والتي نقرأها على الصورة الآتية:

ان مول واحد من البنتان السائل C_5H_{12} تم حرقه مع 8 مول من غاز الاوكسجين

انتبه!

ان الفقرة (3) هي احدى تطبيقات قانون لابلاس.

لينتج 5 مول من ثنائي اوكسيد الكربون الغاز و 6 مول من الماء السائل وتحررت حرارة مقدارها 3523 kJ من عملية الحرق عند ظروف قياسية هي 25 °C وضغط 1 atm .

12-1 انواع الانتالبيات

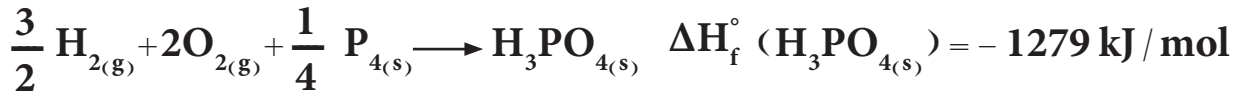
1-12-1 انتالبي التكوين القياسية Standard Enthalpy of Formation

يرمز لانتالبي التكوين القياسية بالرمز ΔH_f° (من formation وتعني تكوين) وتعرف بانها الحرارة اللازمة (ممتصة او منبعثة) لتكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية المتواجدة بأثبت صورها في الظروف القياسية 25 °C وضغط 1 atm . ونعني العناصر بأثبت صورها اي حالتها القياسية عند الظروف القياسية المشار اليها . فالهيدروجين تكون حالته الغازية هي الصورة الاثبت والزئبق السائل والمغنسيوم الصلب هي الصور الاثبت لانها تمثل الحالات الموجودة تحت الظروف القياسية 25 °C وضغط 1 atm . توجد لبعض العناصر اكثر من صورة في الظروف القياسية ، مثال ذلك فعنصر الكربون يمكن ان يوجد على شكل كرافيت (graphite) وماس (diamond) ، ولكن يعتبر الكرافيت هو الصورة الاثبت ، والكبريت يمكن ان يوجد على صورة كبريت معينى (S_{rhombic}) وكبريت موشورى ($S_{\text{orthorhombic}}$) لكن المعينى هو الاثبت . ومن المتفق عليه (حسب الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية IUPAC) ان قيمة ΔH_f° لجميع العناصر في حالتها القياسية (اثبت صورة للعنصر) تساوي صفراً .

$$\Delta H_f^\circ (\text{Element}) = 0 \text{ kJ/mol}$$

حيث ان (Element) تعني عنصراً .

فظالما ان الاوكسجين الغاز هو أثبت صورة للاوكسجين فقيمة $\Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$ وكاربون الكرافيت (graphite) هو اثبت صورة من كاربون الماس (diamond) لذا $\Delta H_f^\circ (\text{C}_{\text{graphite}}) = 0 \text{ kJ/mol}$ وهكذا . والامثلة التالية توضح معادلات التكوين لبعض المواد :



الجدول 2-1

قيم اثنالبي التكوين القياسية
 ΔH_f° لبعض المركبات

ΔH_f° (kJ/mol)	المادة
-32	$\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$
-1219	$\text{BaCO}_{3(s)}$
-795	$\text{CaCl}_{2(s)}$
-75	$\text{CH}_{4(g)}$
-239	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$
-393.5	$\text{CO}_{2(g)}$
+227	$\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$
-125	$\text{C}_4\text{H}_{10(g)}$
-770	$\text{CuSO}_{4(s)}$
-391	$\text{KClO}_{3(s)}$
-1278	$\text{MgSO}_{4(l)}$
-286	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
-242	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
-173	$\text{HNO}_{3(l)}$
-36	$\text{HBr}_{(g)}$
+26	$\text{HI}_{(g)}$

يبين الجدول (2-1) قيم ΔH_f° لبعض المركبات الكيميائية.

نلاحظ دائما ظهور كسور في المعادلة الحرارية، ويعود ذلك بسبب كتابة المعادلة الكيميائية التي تمثل تكوين مول واحد من المركب المراد تكوينه. لذا نلجأ لتغيير عدد مولات المواد المتفاعلة.

يجب الانتباه الى أن المعادلة الحرارية التي تحقق شروط الاثنالبي القياسية

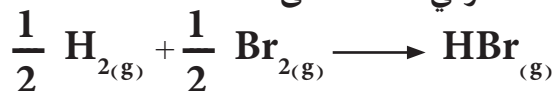
للتكوين ΔH_f° تمثل تكون مول واحد من المادة ومن عناصرها الاساسية باثبات صورها. لكن يجب ان نتذكر ان حرارة التفاعل القياسية لتفاعل ما ΔH_r° قد لا تساوي حرارة التكوين القياسية ΔH_f° . فعلى سبيل المثال، نجد ان ΔH_r° للتفاعل التالي الباعث للحرارة تساوي -72 kJ.



وعند النظر لهذه المعادلة نجد ان مولين من HBr قد تكون نتيجة هذا التفاعل. لذا فان نصف الحرارة اي -36 kJ يجب ان تنبعث عندما يتكون مول واحد من HBr من عناصرها الاساسية باثبات صورها لذا فأثنالبي التكوين القياسية للمركب HBr تساوي :

$$\Delta H_f^\circ (\text{HBr}) = \frac{1}{2} \Delta H_r^\circ = \frac{-72}{2} \text{ kJ/mol} = -36 \text{ kJ/mol}$$

وهذا تم استنتاجه من قسمة طرفي المعادلة على 2

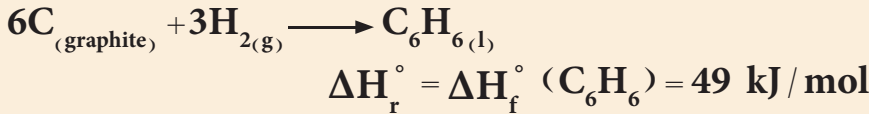


مثال 1-3

إذا علمت ان انثالي التكوين القياسية للبنزين C_6H_6 تساوي $\Delta H_f^\circ (C_6H_6) = 49 \text{ kJ/mol}$ اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للتفاعل بحيث تكون ΔH_r° مساوية الى $\Delta H_f^\circ (C_6H_6)$.

الحل:

لا بد ان يتكون مول واحد من C_6H_6 من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm .

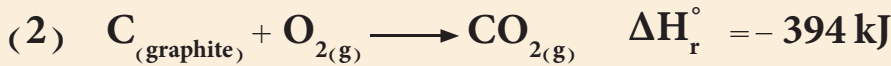
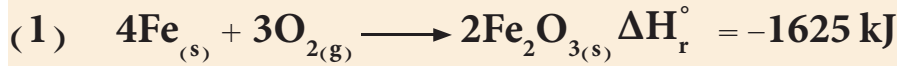


تمرين 1-3

إذا علمت ان حرارة التكوين القياسية لحمض الكبريتيك $\Delta H_f^\circ (Mg_2SO_4)$ تساوي (-1278 kJ/mol) . اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للتفاعل بحيث تكون ΔH_r° مساوية الى $\Delta H_f^\circ (Mg_2SO_4)$.

مثال 1-4

اي من التفاعلات التالية تساوي قيمة انثالي التفاعل القياسية ΔH_r° لها الى قيمة انثالي التكوين القياسية ΔH_f° للمركبات المتكونة.



الحل:

التفاعل (1) لا تساوي انثالي التفاعل القياسية له الى انثالي التكوين القياسية للمركب Fe_2O_3 لان الناتج هو 2 mole .

التفاعل (2) تساوي انثالي التفاعل القياسية له الى انثالي التكوين القياسي للمركب CO_2 وذلك لانه يحقق الشرطين بتكوين مول واحد من CO_2 من عناصره الاساسية باثبت صورها.

التفاعل (3) لا تساوي ΔH_r° له الى $\Delta H_f^\circ (CO_{2(g)})$ وذلك لان المواد المتفاعلة ليست عناصر باثبت صورها لانه CO مركب.

تمرين 1-4

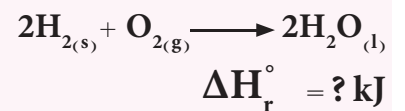
احسب انثالي التفاعل القياسية ΔH_r° للتفاعل التالي اذا علمت ان انثالي التكوين القياسية لفلوريد الهيدروجين (HF) تساوي $\Delta H_f^\circ (HF) = -271 \text{ kJ/mol}$

$$H_{2(g)} + F_{2(g)} \longrightarrow 2HF_{(g)}$$

ج: -542 kJ/mol

تمرين 1-5

احسب انثالي التفاعل القياسية للتفاعل الاتي:

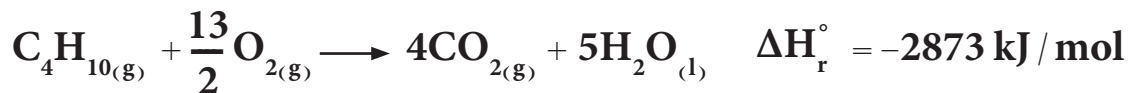


إذا علمت ان حرارة التكوين القياسية لسائل الماء $\Delta H_f^\circ (H_2O) = -286 \text{ kJ/mol}$

ج: -572 kJ

1-12-2 انثالبي الاحتراق القياسية Standard Enthalpy of Combustion

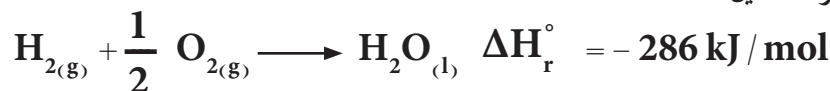
تشمل تفاعلات الاحتراق تفاعل المواد (الوقود) مع الاوكسجين. ففي الانظمة البيولوجية يُعدُّ الغذاء هو الوقود وعند حرقه داخل الجسم تتحول المواد الكاربوهيدراتية الى سكر الكلوكوز لتزويد الجسم بالطاقة. واحدى طرائق تدفئة المنازل او طبخ الغذاء هي حرق غاز البيوتان. ان حرق مول واحد من غاز البيوتان يحرر 2873 kJ - من الطاقة حسب المعادلة الاتية:



معظم السيارات تسير نتيجة لحرق الكازولين في محركاتها. ويعبر عن الكازولين على الاغلب بسائل الاوكتان (C_8H_{18}). ان حرق مول واحد من الاوكتان يحرر 5471 kJ من الطاقة.



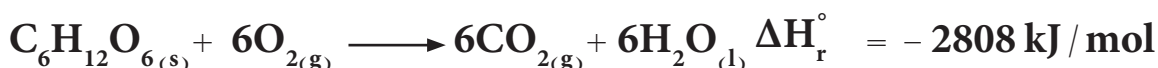
ومثال آخر لتفاعلات الاحتراق هو التفاعل الحاصل بين الهيدروجين والاكسجين.



يزود احتراق الهيدروجين الطاقة التي ترفع سفن الفضاء الى القمر.

يرمز لانثالبي الاحتراق القياسية بالرمز ΔH_c° (c من combustion وتعني احتراق) وتعرف بانها الحرارة المتحررة من حرق مول واحد من اي مادة حرقاً تاماً مع الاوكسجين عند الظروف القياسية من درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm . يبين الجدول (1-3) قيم انثالبي الاحتراق القياسية لبعض العناصر والمركبات الكيميائية.

من المفيد أن نذكر أن نواتج حرق العناصر مع الاوكسجين يؤدي الى تكوين أكاسيدها. اما حرق المواد العضوية الشائعة فينتج عنها غاز ثنائي أو أكسيد الكاربون والماء السائل باعثاً حرارة نتيجة هذا الاحتراق. فعلى سبيل المثال عند حرق الكلوكوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ داخل جسم الكائن الحي يزود الجسم بالطاقة الكافية ليقوم بمهامه الحيوية.



ان الشرط الاساسي لتساوي انثالبي التفاعل القياسية ΔH_r° وانثالبي الاحتراق القياسية ΔH_c° هي حرق مول واحد من المادة مع كمية وافية من الاوكسجين. ان جميع تفاعلات الاحتراق هي تفاعلات باعثة للحرارة.

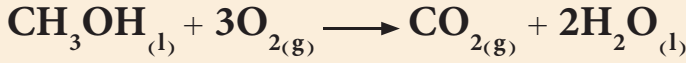
مثال 5-1

اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية لحرق الكحول الميثيلي السائل
(CH₃OH_(l)). اذا علمت ان

$$\Delta H_c^\circ (\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = -727 \text{ kJ/mol}$$

الحل:

يحرق مول واحد من كحول الميثيل السائل (C₂H₅OH_(l)) مع كمية وافية من O₂ ليعت حرارة مقدارها -1367 kJ/mol .



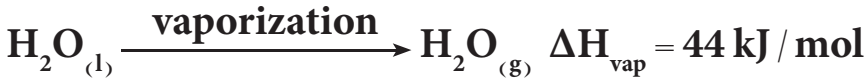
$$\Delta H_c^\circ (\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = -727 \text{ kJ/mol}$$

تمرين 6-1

اكتب معادلة تفاعل احتراق
سائل الاوكتان (C₈H₁₈) اذا علمت ان
 $\Delta H_c^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5471 \text{ kJ/mol}$

3-12-1 انتالبي التغيرات الفيزيائية Enthalpy of physical changes

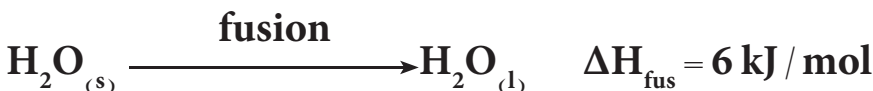
تعرفنا في دراستنا السابقة بان حالات المادة تتغير من طور الى طور آخر . فالتحول من الحالة السائلة الى الحالة الغازية تسمى عملية التبخر (vaporization) . وتسمى الحرارة اللازمة لتبخر مول واحد من اي مادة بانتالبي التبخر ويرمز لها ΔH_{vap} (vap من vaporization وتعني تبخر) . فمثلاً يتبخر مول واحد من الماء السائل الى بخار الماء ممتصاً حرارة مقدارها 44 kJ وحسب المعادلة الاتية :



وعكس هذا التفاعل هو التكثيف اي تحول بخار الماء الى سائل . يرمز لانتالبي التكثيف بالرمز ΔH_{cond} (cond من condensation وتعني تكثيف) . وبما ان هذا التفاعل هو عكس عملية التبخر لذلك فقيمة ΔH_{cond} للماء هي نفسها ΔH_{vap} وبعكس الاشارة .



وهناك عملية فيزيائية اخرى هي انتقال حالة المادة من الطور الصلب الى الطور السائل وتسمى عملية الانصهار (Fusion) ويرمز للحرارة اللازمة لانصهار مول واحد من اي مادة صلبة وتحويلها الى الطور السائل بانتالبي الانصهار ΔH_{fus} (fus من fusion وتعني انصهار) . فانصهار مول واحد من الجليد الى الماء السائل يجري بامتصاص حرارة مقدارها 6 kJ/mol .

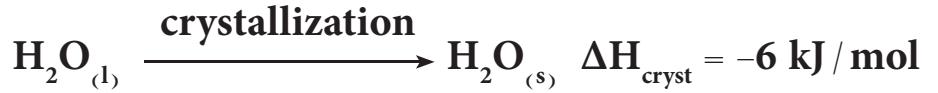


الجدول 3-1

قيم انتالبي الاحتراق القياسية
 ΔH_c° لبعض العناصر والمركبات

ΔH_c° kJ/mol	المادة
-5644	C ₁₂ H ₂₂ O _{11(s)}
-5471	C ₈ H _{18(l)}
-2808	C ₆ H ₁₂ O _{6(s)}
-2219	C ₃ H _{8(g)}
-891	CH _{4(g)}
-394	C _(graphite)
-286	H _{2(g)}
-1367	C ₂ H ₅ OH _(l)
-1411	C ₂ H _{4(g)}
-298	S _(rhombic)
-383	NH _{3(g)}

وعكس عملية الانصهار هي التبلور (الانجماد) (crystallization) ويرمز لانتالبي الانجماد او التبلور بالرمز ΔH_{cryst} من cryst من crystallization وتعني التبلور). ولانجماد مول واحد من الماء اي تحوله من الطور السائل الى الطور الصلب يمكن تمثيله بالمعادلة الاتية :



وملخص لما جاء اعلاه يمكن كتابة العلاقات الاتية :

$$\Delta H_{\text{vap}} = -\Delta H_{\text{cond}} \quad \text{و} \quad \Delta H_{\text{fus}} = -\Delta H_{\text{cryst}}$$

تكون انتالبي التبخر والانصهار جميعها ذات قيم موجبة اي انها حرارة ممتصة . بينما تكون انتالبي التكثيف والانجماد ذات قيم سالبة ، اي : انها حرارة منبعثة .

مثال 6-1

اذا علمت ان انتالبي التبخر للامونيا تساوي 23 kJ / mole . احسب انتالبي التكثيف للامونيا .

الحل:

معادلة التبخر للامونيا تكتب على الصورة الاتية :



وبما ان عملية التكثيف هي عكس عملية التبخر اي ان :



$$\Delta H_{\text{cond}} = -\Delta H_{\text{vap}} = -23 \text{ kJ / mol}$$

تمرين 7-1

اذا علمت ان انتالبي الانصهار لحمض الخليك (CH_3COOH) الثلجي 5.11 kJ / mol . احسب انتالبي الانجماد لهذا الحمض .
ج : -5.11 kJ / mol

13-1 طرائق حساب انتالبي التفاعل القياسية

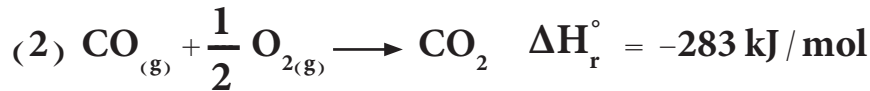
1-13-1 طريقة استخدام قانون هيس

هنالك العديد من المركبات الكيميائية لا يمكن تصنيعها بشكل مباشر من عناصرها وذلك لاسباب عديدة منها ان التفاعل قد يسير ببطء شديد او تكون مركبات جانبية غير مرغوبة . لذا يتم اللجوء الى قياس ΔH_f° لهذه التفاعلات بطريقة غير مباشرة ، وتعتمد هذه الطريقة على قانون هيس (Hess law) الذي ينص على ان ”عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انتالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في سلسلة من الخطوات“ .

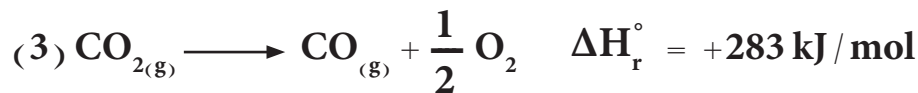
وبكلمات اخرى، اذا استطعنا تجزئة التفاعل الى سلسلة من تفاعلات يمكن قياس ΔH_r° لها، فانه يمكن حساب ΔH_r° للتفاعل الكلي. يعتمد قانون هيس على حقيقة ان ΔH_r° هي دالة حالة اي انها تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام فقط (اي على طبيعة المتفاعلات والنواتج). ولا تعتمد على المسارات التي يسلكها التفاعل للتحويل من المواد المتفاعلة الى المواد الناتجة. ويمكن تمثيل قانون هيس بالطاقة التي يصرفها المصدر عند الانتقال من الطابق الاول للسادس في عمارة مباشرة او توقفه عند كل طابق خلال صعوده. فعلى سبيل المثال، لا يمكن قياس الحرارة المنبعثة مباشرة عندما يتفاعل الكربون (كرافيت) مع الاوكسجين ليكونا احادي او كسيد الكربون:



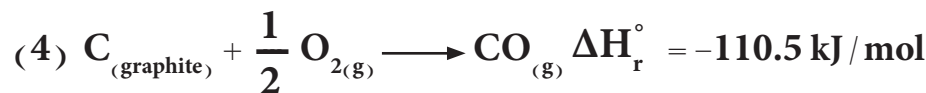
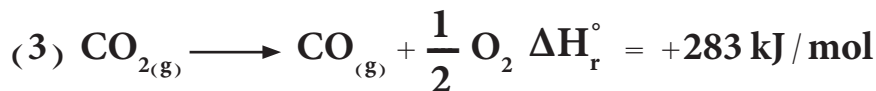
لانه من المستحيل منع تكون ثنائي او كسيد الكربون CO_2 . وعلى كل حال، فانه يمكن قياس الحرارة المنبعثة نتيجة احتراق الكربون (كرافيت) احتراقاً تاماً ليعطي CO_2 . وكذلك ايضاً يمكن قياس الحرارة المنبعثة نتيجة احتراق CO الى CO_2 وحسب التفاعلين الاتيين:



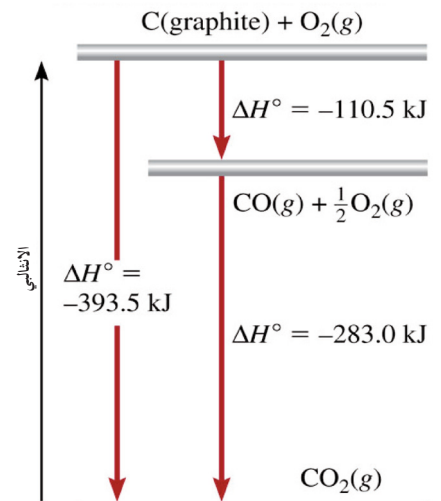
نلاحظ ان تفاعل تكوين CO من $C_{graphite}$ و O_2 لا يحتوي على CO_2 لذا يجب التخلص من CO_2 ويمكن عمل ذلك بعكس المعادلة (2) لنحصل على:



ولان المعادلات الكيميائية وقيمة الانثالبي التي تمثلها يمكن جمعها وطرحها مثل المعادلات الجبرية، لذلك يمكن جمع المعادلة (1) و (3) لنحصل على:



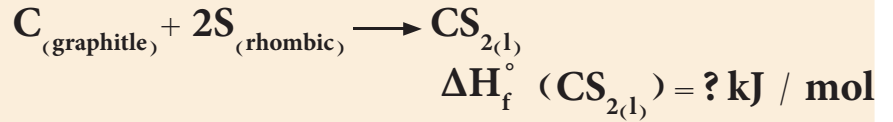
وهذه المعادلة هي نفسها معادلة تفاعل $C_{(graphite)}$ مع $O_{2(g)}$ لتكوين غاز CO المراد ايجاد ΔH_r° لها وهذا يعني ان هذا التفاعل يحدث بانبعث حرارة مقدارها 110.5 kJ/mol ، ويوضح الشكل (3-1) مخططاً اجمالياً لما عملناه.



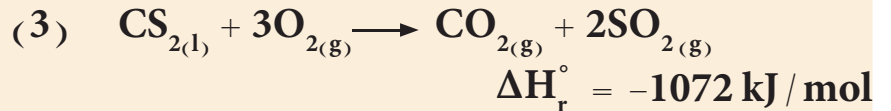
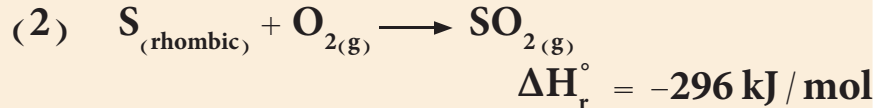
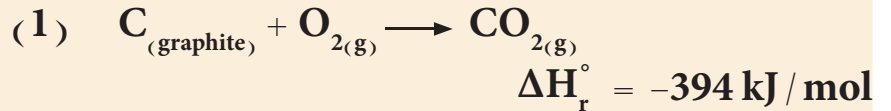
الشكل 3-1

تغير الانثالبي لتفاعل تكوين مول واحد من CO من $C_{(graphite)}$ و $O_{2(g)}$ يمكن تقسيمه الى خطوتين حسب قانون هيس.

احسب انثالبي التكوين القياسية للمركب $CS_{2(l)}$ من عناصره الاساسية باثبت صورها .

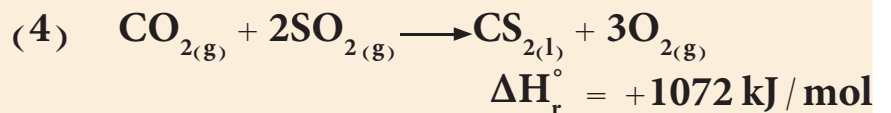


اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية :

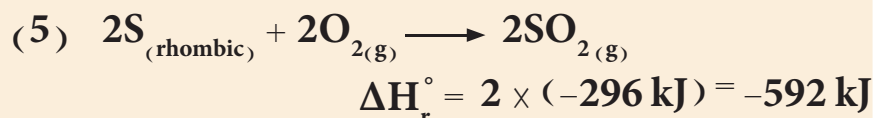


الحل:

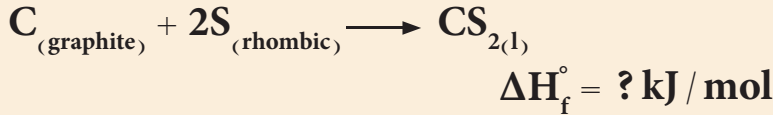
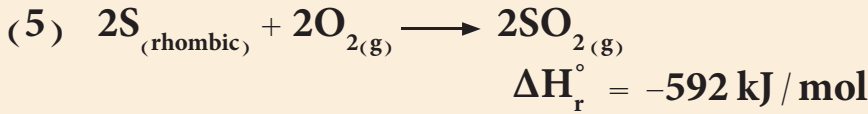
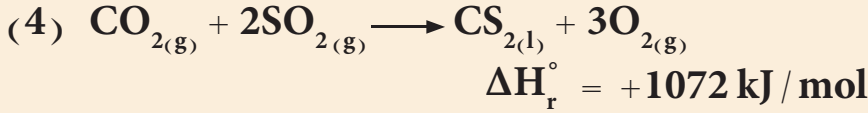
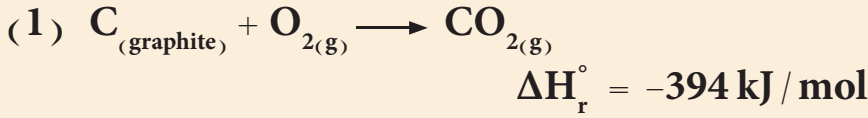
لنظرنا الى المعادلة التي نريد ان نجد لها $\Delta H_f^\circ (CS_{2(l)})$ نلاحظ ان CS_2 موجودة في النواتج بينما نجدها في المتفاعلات في المعادلة (3) لذا يجب عكس المعادلة (3) لتصبح كالآتي:



ونلاحظ ان المعادلة المطلوب حساب $\Delta H_f^\circ (CS_{2(l)})$ لها تحتوي على 2 مول من S لذا يجب ضرب المعادلة (2) بالعدد 2 لنحصل على:



وبجمع المعادلتين (4) و (5) مع المعادلة (1)



وهي نفسها المعادلة المراد ايجاد $\Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{CS}_{2(\text{l})})$ لها لذا

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{CS}_{2(\text{l})}) = -394 \text{ kJ} + 1072 \text{ kJ} + (-592 \text{ kJ}) = 86 \text{ kJ/mol}$$

1-13-2 طريقة استخدام قيم انتالبي التكوين القياسية

يمكن استخدام قيم $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ للمركبات الكيميائية لحساب $\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$ للتفاعل الكيميائي. فللتفاعل الحراري الاتي:



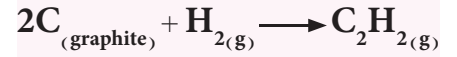
تحسب قيمة $\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$ لهذا التفاعل باستخدام العلاقة الاتية:

$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} = \sum n \Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{Products}) - \sum n \Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{Reactants})$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (Reactants) والناجئة (Products) اما (\sum) فتعني مجموع.

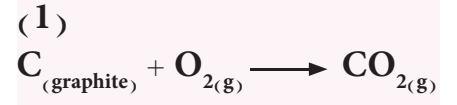
تمرين 8-1

احسب انتالبي التكوين القياسية للاستيلين $\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$ من عناصره الاساسية.

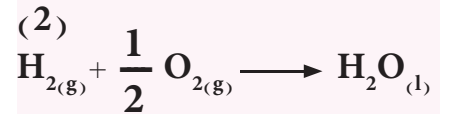


$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}) = ? \text{ kJ}$$

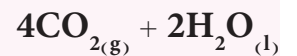
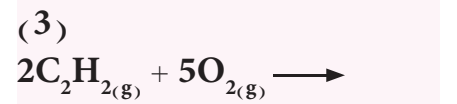
اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية:



$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} = -394 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} = -286 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} = -2599 \text{ kJ/mol}$$

$$225.5 \text{ kJ/mol} \quad \text{ج}$$

ويمكن حساب ΔH_r° للتفاعل الحراري اعلاه على الصورة الاتية :

$$\Delta H_r^\circ = [g\Delta H_f^\circ (G) + h\Delta H_f^\circ (H)] - [a\Delta H_f^\circ (A) + b\Delta H_f^\circ (B)]$$

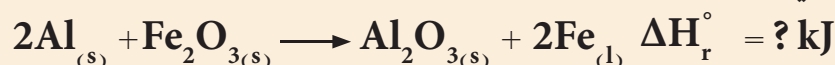
ولا بد لنا هنا ان نذكر ان ΔH_f° لاي عنصر (Element) باثبت صورة تساوي صفراً وكما أشير لهذا سابقاً.

$$\Delta H_f^\circ (\text{Element}) = 0 \text{ kJ/mol}$$

مثال 8-1

يجري تفاعل الترميت الذي يتضمن الالمنيوم وأوكسيد الحديد (III)

كالآتي :



احسب انثالبي التفاعل القياسية لهذا التفاعل اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}) = -1670 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}) = -822 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_{(l)}) = 12 \text{ kJ/mol}$$

تمرين 9-1

يحترق البنزين (C_6H_6) في الهواء ليعطي ثنائي اوكسيد الكربون الغاز والماء السائل. احسب ΔH_r° لهذا التفاعل اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{6(l)}) = 49 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(g)}) = -394 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -286 \text{ kJ/mol}$$

ج : -3271 kJ/mol

الحل :

باستخدام العلاقة اعلاه يمكن كتابتها لتفاعل الترميت على الصورة

الاتية :

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Products}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Reactants})$$

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}) + 2\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_{(l)})] - [\Delta H_f^\circ (\text{Al}_{(s)}) + \Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)})]$$

يجب ان نعرف قيمة $\Delta H_f^\circ (\text{Al}_{(s)}) = 0$ لان Al باثبت صورته وهي حالته الصلبة. لكن قيمة $\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_{(l)})$ لا تساوي صفراً وذلك لان الحديد الصلب هو الصورة الاثبت بالظروف القياسية وليس الحديد السائل.

$$\Delta H_r^\circ = [(-1670) + 2(12)] \text{ kJ/mol} - [2(0) + (-822)] \text{ kJ/mol} = -824 \text{ kJ/mol}$$

14-1 العمليات التلقائية Spontaneous Processes

تعرف العملية التلقائية بانها اي عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي. والتفاعل الذي يحدث من تلقاء نفسه عند ظروف معينة من درجة حرارة وضغط او تركيز يسمى تفاعلاً تلقائياً (Spontaneous reaction).

ومن امثلة العمليات التلقائية الفيزيائية والكيميائية هي الاتي:

- سقوط الماء من اعلى الشلال، ولكن صعوده اليه مستحيل.
- انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد، ولكن عكس ذلك لا يحدث مطلقاً.

- ذوبان قطعة السكر تلقائياً في كوب القهوة، ولكن السكر المذاب لا يتجمع تلقائياً كما في شكله الابتدائي.

- انجماد الماء النقي تلقائياً تحت 0°C وينصهر الجليد تلقائياً فوق 0°C (عند ضغط 1 atm).

- يصدأ الحديد تلقائياً عندما يتعرض للاوكسجين وللرطوبة (الماء)، ولكن صدأ الحديد لا يمكن ان يتحول تلقائياً الى حديد.

- تتفاعل قطعة الصوديوم Na بشدة مع الماء مكونة NaOH وهيدروجين H_2 ، ولكن H_2 لا يتفاعل مع NaOH ليكون الماء والصوديوم.

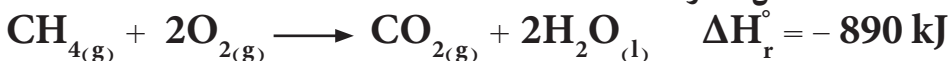
- يتمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء، ولكن تجمع جزيئات الغاز جميعها في وعاء واحد يعد عملية غير تلقائية، لاحظ الشكل (1-4).

توضح هذه الامثلة ان العمليات التي تجري تلقائياً باتجاه معين لا يمكنها ان تجري بشكل تلقائي بالاتجاه المعاكس في ظل الظروف نفسها.

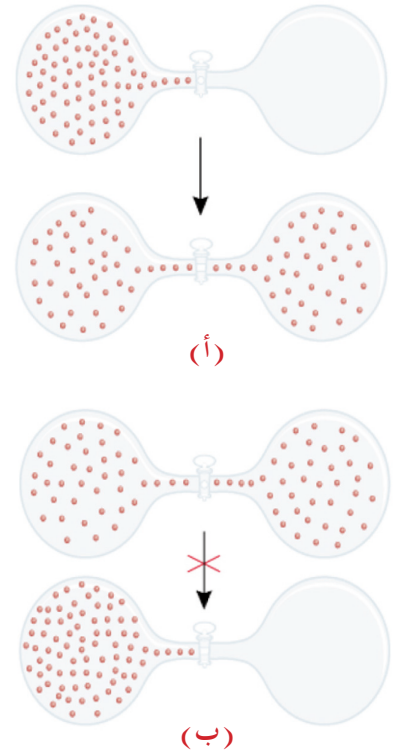
لنسأل ماهو السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً.

ان احد الاجوبة المقنعة لهذا السؤال هو ان جميع العمليات التلقائية يرافقها انخفاض في طاقة النظام الكلية (طاقة اقل تعني اكثر استقراراً)، اي: ان الطاقة النهائية اقل من الطاقة الابتدائية للنظام، وهذا يوضح سبب انتقال الحرارة من الجسم الساخن الى الجسم البارد، وسبب سقوط الماء من اعلى الشلال.

يلاحظ ان اغلب التفاعلات التي يرافقها انخفاض في الطاقة اي الانثالي، كما هو الحال في التفاعلات الباعثة للحرارة تحدث تلقائياً عند الظروف القياسية مثل احتراق الميثان.



العمليات التلقائية وغير التلقائية



الشكل 1-4

(أ) يتمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء (ب) تجمع جزيئات الغاز جميعها في وعاء واحد يعد عملية غير تلقائية.

وتفاعلات تعادل الحامض مع القاعدة

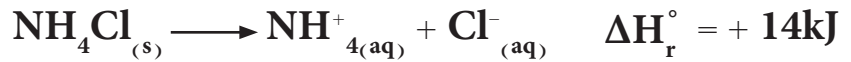


ولكن هل ان هذا الافتراض يقودنا للقول ان اي تفاعل تلقائي يجب ان يكون باعثاً للحرارة؟

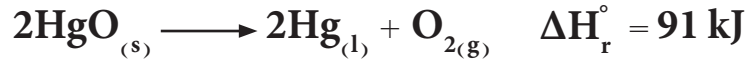
الجواب:

لا يمكن تعميم هذا الافتراض وذلك لسبب بسيط جداً هو ان هنالك بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية تكون ماصة للحرارة وتحدث تلقائياً، وعلى سبيل المثال:

● ذوبان كلوريد الامونيوم NH_4Cl في الماء يحدث تلقائياً وهو عملية ماصة للحرارة.



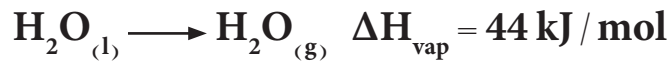
● وتفكك اوكسيد الزئبق HgO هو تفاعل تلقائي وهو تفاعل ماص للحرارة.



● وانصهار الجليد في درجة حرارة الغرفة عملية تلقائية بالرغم من ان العملية ماصة للحرارة.

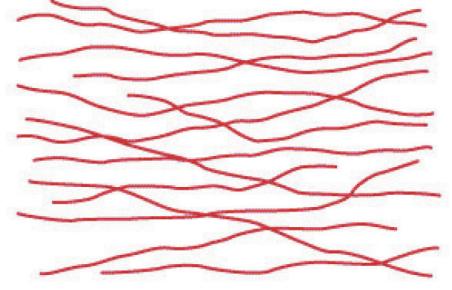


● وتبخر الماء عملية ماصة للحرارة لكنها تحدث تلقائياً ايضاً.



ومما تقدم يمكن القول انه من الممكن حدوث تفاعل ماص للحرارة تلقائياً، ويمكن لتفاعل باعث للحرارة ان يكون غير تلقائي. او بكلمات اخرى، لا يمكننا ان نقرر بشكل مطلق فيما اذا كان التفاعل يجري ام لا يجري بشكل مبسط اذا كان باعثاً او ماصاً للحرارة. ولعمل هذا النوع من التوقع نحتاج الى دالة ترموداينمكية جديدة تسمى بالانتروبي.

من اجل التنبؤ بتلقائية عملية ما نحتاج الى ادخال دالة ترموداينمكية جديدة تسمى الانتروبي ويرمز لها بالرمز (S) والتي تعرف بانها مقياس للعشوائية او لانتظام النظام. فالانتروبي دالة ترموداينمكية تصف الى اي مدى تصل درجة لا انتظام النظام. فكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (عشوائية اكبر) كانت قيمة الانتروبي كبيرة. وكلما كان النظام اكثر انتظاماً (اقل عشوائية) كانت قيمة الانتروبي صغيرة.

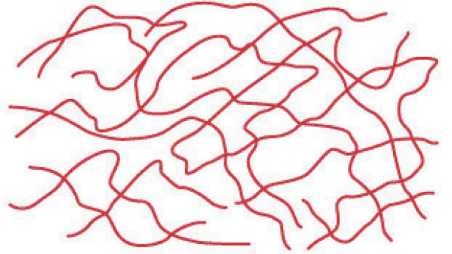


انتظام $S \downarrow$ \uparrow انتظام

ان الانتروبي دالة حالة شأنها شأن الانثالبي لذا لا يمكن ان تقاس القيمة المطلقة لها وانما يقاس التغير الحاصل في الانتروبي.

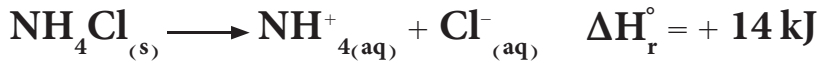
$$\Delta S = S_f - S_i$$

حيث S_f الانتروبي النهائية (f من final وتعني نهائي)، و S_i الانتروبي الابتدائية (i من initial وتعني ابتدائي).



$S \uparrow$ \uparrow انتظام (عشوائية)

ان جميع التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية السابقة والتي تجري بشكل تلقائي يرافقتها دائماً زيادة في اللانتظام (اي زيادة في قيمة الانتروبي). فكلوريد الامونيوم يذوب في الماء تلقائياً.



يصاحب عملية الذوبان هذه تكون ايونات في المحلول المائي التي هي اقل انتظاماً من جزيئات كلوريد الامونيوم الصلب. وعندما يتبخر الماء السائل، تكون جزيئات البخار اقل انتظاماً من جزيئات الماء السائل التي بدورها تكون اقل انتظاماً من جزيئات الجليد. وبشكل عام فإن انتروبي الحالة الغازية تكون دائماً اكبر من انتروبي الحالة السائلة التي بدورها تكون اكبر من قيمة انتروبي الحالة الصلبة، لاحظ الشكل (1-5).

تحدث الزيادة في انتروبي النظام نتيجة للزيادة في طاقة التشتت، والان سندرس عدداً من العمليات التي تقود الى تغير في انتروبي النظام بدلالة التغير في حالات النظام.

ففي عملية الانصهار تكون الذرات او الجزيئات في الحالة الصلبة محصورة في مواقع ثابتة. وعند الانصهار فان هذه الذرات او الجزيئات تبدأ بالحركة لذا تتحرك خارج الشبكة البلورية مما يزيد من عشوائيتها لذا يحدث انتقال في الطور من الانتظام الى اللانتظام يصاحبه زيادة في الانتروبي. وبشكل مشابه، نتوقع ان تؤدي عملية التبخر الى زيادة في انتروبي النظام كذلك.

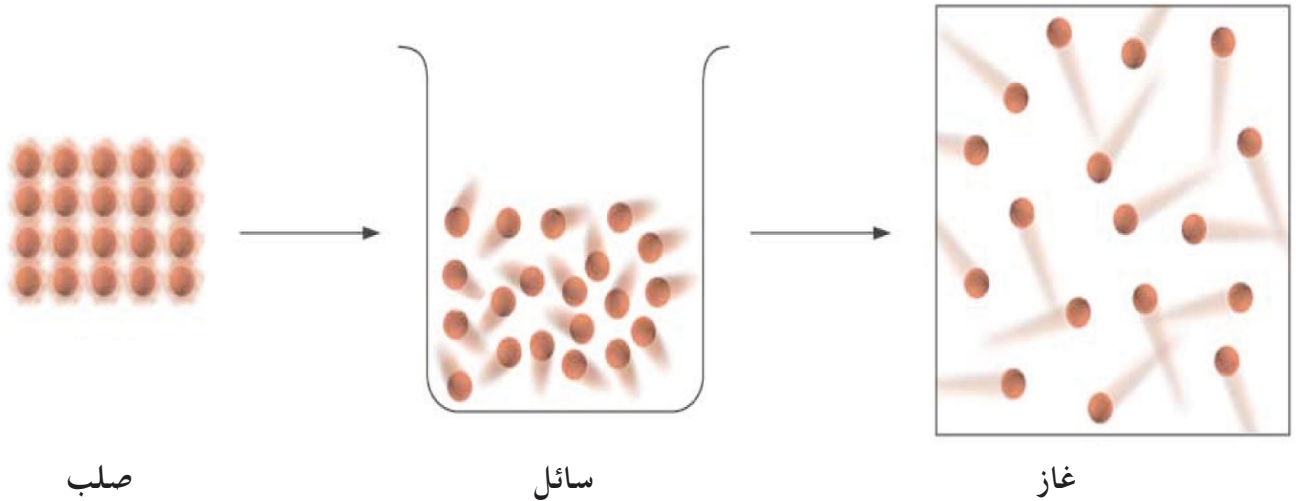
ان هذه الزيادة اكبر من تلك التي في عملية الانصهار، بسبب ان الذرات والجزيئات في الطور الغازي تنتشر بشكل عشوائي اكثر للملئ فراغات جميع الحيز الذي تتواجد فيه .

تقود العمليات التي تجري في المحلول دائماً الى زيادة في الانتروبي . فعندما تذوب بلورات السكر في الماء، يتكسر النظام الهيكلي المنتظم للسكر (المذاب) وكذلك جزء من الانتظام الهيكلي للماء (المذيب) . وعليه يكون للمحلول لا انتظام اكثر مما للمذيب النقي والمذاب النقي معاً . وعند اذابة مادة صلبة ايونية مثل كلوريد الصوديوم NaCl ، فان الزيادة في الانتروبي تحصل نتيجة عاملين هما : أ - عملية تكوين المحلول (خلط المذاب مع المذيب)

ب- تفكك المركب الصلب الى ايونات .

يزيد التسخين ايضاً من انتروبي النظام، فالتسخين اضافة لزيادته الحركات الانتقالية للجزيئات يقوم بزيادة الحركات الدورانية والاهتزازية . اضافة لذلك ، بزيادة درجة الحرارة، تزداد انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركة الجزيئية . وعليه ان التسخين يزيد من عشوائية النظام لذا تزداد انتروبي النظام .

$$\Delta S_{(g)} > \Delta S_{(l)} > \Delta S_{(s)}$$



الشكل 1-5

انتروبي الغازات اكبر من انتروبي السوائل وهذه بدورها اكبر من انتروبي المواد الصلبة .

تنبأ فيما اذا كان التغير في الانتروبي ΔS اكبر او اقل من الصفر للعمليات الاتية :

أ) تجمد كحول الاثيل

ب) تبخر سائل البروم

ج) ذوبان الكلو كوز في الماء

د) تبريد غاز النتروجين من 80°C الى 20°C .

الحل:

أ) بما ان عملية الانجماد تحول كحول الاثيل السائل الى كحول الاثيل الصلب الذي تكون فيه جزيئات الكحول اكثر انتظاماً لذا فالتغير في الانتروبي اصغر من الصفر ($\Delta S < 0$).

ب) تحول البروم السائل الى بخار البروم يزيد من عشوائية الجزيئات وبالتالي فالتغير في الانتروبي اكبر من الصفر ($\Delta S > 0$).

ج) تنتشر جزيئات الكلو كوز الصلب في الماء ما يؤدي الى زيادة العشوائية اي التغير في الانتروبي اكبر من الصفر ($\Delta S > 0$).

د) يقلل تبريد غاز النتروجين من 80°C الى 20°C من عشوائية النظام ما يؤدي الى نقصان في الانتروبي ($\Delta S < 0$).

تمرين 10-1

كيف تتغير انتروبي النظام للعمليات الاتية :

أ) تكثف بخار الماء.

ب) تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع.

ج) تسخين غاز H_2 من 20°C الى 80°C .

د) تسامي اليود الصلب.

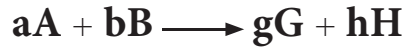
1-15-1 حساب الانتروبي القياسية للتفاعلات الكيميائية

يُمْكِننا علم الثرموداينمك من حساب قيمة الانتروبي المطلقة التي سنرمز لها بالرمز S° لجميع العناصر والمركبات الكيميائية والتي يمكن استخدامها لقياس التغير في انتروبي التفاعل القياسية ΔS_r° للتفاعل الكيميائي باستخدام العلاقة الاتية :

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ(\text{Products}) - \sum n S^\circ(\text{Reactants})$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (Reactants) والناجثة (Products) اما (\sum) فتعني مجموع.

فللتفاعل الكيميائي العام الاتي :



التغير في الانتروبي القياسية ΔS_r° لهذا التفاعل تساوي باستخدام العلاقة اعلاه الى الاتي :

$$\Delta S_r^\circ = [g S^\circ(G) + h S^\circ(H)] - [a S^\circ(A) + b S^\circ(B)]$$

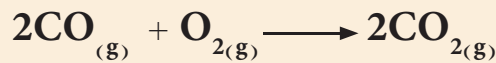
يوضح الجدول (4-1) بعض قيم الانتروبي المطلقة القياسية لبعض العناصر والمركبات الكيميائية. ولا بد ان نشير هنا الى ان وحدة الانتروبي حسب النظام الدولي للوحدات هي (J/K.mol).

الجدول 4-1

قيم الانتروبي المطلقة لبعض العناصر والمركبات الكيميائية	المواد	S° (J / K.mol)
	$H_2O_{(l)}$	70
	$H_2O_{(g)}$	189
	$Br_{2(l)}$	152
	$Fe_{(s)}$	27
	$C_{(diamond)}$	2
	$C_{(graphite)}$	6
	$CH_{4(g)}$	186
	$C_2H_{6(g)}$	230
	$Ag_{(s)}$	43
	$Ba_{(s)}$	67
	$O_{2(g)}$	205
	$Cl_{2(g)}$	223
	$CO_{2(g)}$	214
	$Fe_2O_{3(s)}$	87
	$C_2H_{2(g)}$	201
	$C_2H_{4(g)}$	220
	$CuSO_{4(s)}$	66

مثال 10-1

احسب التغير في انتروبي التفاعل القياسية ΔS_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm .



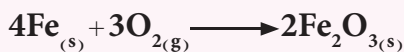
اذا علمت ان

$$S^\circ(CO) = 198 \text{ J/K.mol} \text{ و } S^\circ(CO_2) = 214 \text{ J/K.mol}$$

$$S^\circ(O_2) = 205 \text{ J/K.mol}$$

تمرين 11-1

احسب التغير في الانتروبي المطلقة ΔS_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm .



اذا علمت ان

$$S^\circ(Fe_2O_3) = 87 \text{ J/K.mol}$$

$$S^\circ(O_2) = 205 \text{ J/K.mol}$$

$$S^\circ(Fe) = 27 \text{ J/K.mol}$$

ج : -549 J/K.mol

الحل:

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ(\text{Products}) - \sum n S^\circ(\text{Reactants})$$

$$\Delta S_r^\circ = [2 S^\circ(CO_2)] - [2S^\circ(CO) + S^\circ(O_2)]$$

$$\Delta S_r^\circ = [2 \times 214] \text{ J/K.mol} - [2 \times 198 + 205] \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = -173 \text{ J/K.mol}$$

16-1 طاقة كبس الحرة Gibbs Free Energy

في العام 1800 وجد العالم كبس (Gibbs) علاقة تربط بين الانثاليبي (H) والانتروبي (S)، تتيح لنا التنبؤ بتلقائية التفاعل بشكل ايسط من الاعتماد على استخدام قيم الانثاليبي والانتروبي كلاً على انفراد. لذا ادخل العالم كبس دالة ثرموداينمكية جديدة سميت باسمه طاقة كبس الحرة ويرمز لها بالرمز G والتي تصف الطاقة العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس ΔH و ΔS بثبوت درجة الحرارة والضغط. ويعرف التغير في طاقة كبس الحرة ΔG بعلاقة كبس الاتية:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{بثبوت درجة الحرارة والضغط})$$

وطاقة كبس الحرة (بعض الاحيان تسمى بالطاقة الحرة للسهولة) هي دالة حالة شأنها شأن الانثاليبي والانتروبي. وتعدُّ طاقة كبس الحرة ΔG مؤشراً حقيقياً لتلقائية التغيرات الفيزيائية والتفاعلات الكيميائية من عدمها. وتدل اشارة طاقة كبس الحرة على الاتي:

ΔG قيمة سالبة ($\Delta G < 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي يجري تلقائياً.

ΔG قيمة موجبة ($\Delta G > 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي غير تلقائي (يحدث بشكل تلقائي بالاتجاه المعاكس).

ΔG صفراً ($\Delta G = 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي في حالة اتزان.

16-1-1 طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل

Standard Gibbs Free Energy of Reaction

تعرف طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل والتي يرمز لها بالرمز ΔG_r° (حيث r من reaction وتعني تفاعل) بانها التغير في قيمة الطاقة الحرة للتفاعل عندما يجري تحت الظروف القياسية للتفاعل (25°C وضغط 1 atm). ولحساب ΔG_r° لأي تفاعل يمكن استخدام قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية (Standard Gibbs free energy of formation) التي يرمز لها بالرمز ΔG_f° (حيث f من formation وتعني تكوين). تعرف طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية بأنها مقدار التغيير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm .

ويمكن ايجاد قيم طاقة كبس الحرة للتفاعل القياسية ΔG_r° بمعادلة تشبه معادلة ايجاد انثالبي التفاعل القياسية للتفاعل من قيم انثالبي التكوين القياسية وعلى الصورة الآتية :

الجدول 5-1

قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية لبعض المركبات

ΔG_f° (kJ/mol)	المادة
173	$C_6H_{6(l)}$
-300	$SO_{2(g)}$
-137	$CO_{(g)}$
-394	$CO_{2(g)}$
87	$NO_{(g)}$
52	$NO_{2(g)}$
-348	NaCl
-95	$HCl_{(g)}$
-53	$HBr_{(g)}$
-51	$CH_{4(g)}$
-33	C_2H_6
68	C_2H_4
-1576	$Al_2O_{3(s)}$
-741	Fe_2O_3
-110	AgCl
-318	ZnO
-229	$H_2O_{(g)}$
-237	$H_2O_{(l)}$
-273	$HF_{(g)}$
2	$HI_{(g)}$
-33	$H_2S_{(g)}$
-17	$NH_{3(g)}$
-604	$CaO_{(s)}$

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{Products}) - \sum n \Delta G_f^\circ (\text{Reactants})$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (Reactants) والناجمة (Products) اما (Σ) فتعني مجموع. فللتفاعل العام الآتي :



يكون التغير في طاقة كبس الحرة القياسية لهذا التفاعل كالاتي :

$$\Delta G_r^\circ = [g \Delta G_f^\circ (G) + h \Delta G_f^\circ (H)] - [a \Delta G_f^\circ (A) + \Delta G_f^\circ (B)]$$

ويبين الجدول (5-1) قيم طاقة كبس الحرة القياسية للتكوين لبعض المركبات. ولا بد ان نذكر هنا ان قيمة ΔG_f° للعناصر باثبت صورها تساوي صفراً.

$$\Delta G_f^\circ (\text{Element}) = 0 \text{ kJ/mol}$$

حيث (Element) تعني عنصر، وان وحدة الطاقة الحرة القياسية حسب الوحدات الدولية هي (J/mol).

مثال 1-11

احسب طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm. وبين هل التفاعل يجري تلقائياً ام لا يجري عند هذه الظروف؟



اذا علمت ان

$$\Delta G_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{6(l)}) = 173 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{CO}_{2(g)}) = -394 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -237 \text{ kJ/mol}$$

الحل:

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{Products}) - \sum n \Delta G_f^\circ (\text{Reactants})$$

$$\Delta G_r^\circ = [12 \Delta G_f^\circ (\text{CO}_2) + 6 \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O})] \\ - [2 \Delta G_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_6) + 15 \Delta G_f^\circ (\text{O}_2)]$$

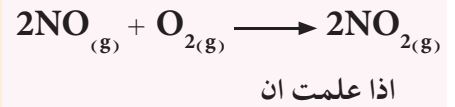
$$\Delta G_r^\circ = [12 \times (-394 \text{ kJ/mol}) + 6 \times (-237 \text{ kJ/mol})] \\ - [2 \times 173 \text{ kJ/mol} + 15 \times 0]$$

$$\Delta G_r^\circ = -6496 \text{ kJ/mol}$$

وبما ان القيمة سالبة فالفاعل يجري بشكل تلقائي .

تمرين 1-12

جد قيمة ΔG_r° للفاعل التالي عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm . وبين هل التفاعل يحدث تلقائياً أم لا يحدث؟



$$\Delta G_f^\circ (\text{NO}) = 87 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{NO}_2) = 52 \text{ kJ/mol}$$

ج: -70 kJ/mol ، يحدث تلقائياً.

2-16-1 تطبيقات معادلة كبس واتجاه سير التفاعلات الكيميائية

تُعدُّ معادلة كبس معادلة مهمة جدا عند تطبيقها على التفاعلات الكيميائية، وذات علاقة وثيقة بالتغيرات التي تحدث في خواص النظام:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

وذلك لان استخدام قيم ΔG تغنينا عن اخذ التغيرات التي تحدث في الانثاليبي والانتروبي. يتضمن التغير في الطاقة الحرة ΔG حسب معادلة كبس عاملين مهمين يؤثران على تلقائية التفاعل الكيميائي.

العامل الاول:

يتجه التفاعل على الاغلب الى الحالة التي تكون فيها الطاقة (الانثاليبي) اقل مايمكن وتكون التلقائية اكثر احتمالا اذا كانت قيمة ΔH سالبة اي ان التفاعل باعث للحرارة

العامل الثاني:

يتجه التفاعل على الاغلب الى الحالة التي تكون فيها الانتروبي اعلى مايمكن. وتكون التلقائية اكثر احتمالا اذا كانت قيمة ΔS موجبة (اي تزداد خاصية عدم الانتظام). وسبب ذلك يعود الى وجود ΔS ضمن الحد $(-T \Delta S)$ لذا فالقيمة الموجبة للانتروبي ΔS تساعد على جعل قيمة ΔG سالبة.

وملخص العاملين اعلاه الواجب توفرها حتى تكون العملية تلقائية بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة هما ان تكون ($\Delta S > 0$ و $\Delta H < 0$). وبشكل عام تؤثر إشارة كل من ΔH و ΔS على قيم ΔG بالمعطيات الاربعة الاتية:

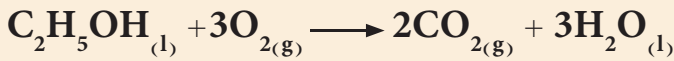
- 1- اذا كان كل من ΔH و ΔS قيماً موجبة، فستكون ΔG سالبة فقط عندما يكون الحد $T \Delta S$ اكبر بالمقدار من ΔH . ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T كبيرة.
- 2- اذا كانت ΔH قيمة موجبة و ΔS قيمة سالبة، فستكون قيمة ΔG دائماً موجبة بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة T .
- 3- اذا كانت ΔH قيمة سالبة و ΔS قيمة موجبة فستكون ΔG دائماً سالبة بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة T .
- 4- اذا كان كل من ΔH و ΔS قيم سالبة فستكون ΔG سالبة فقط عندما يكون الحد $T \Delta S$ اصغر بالمقدار من ΔH . ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T صغيرة. وتعتمد درجة الحرارة التي ستجعل ΔG سالبة للحالتين 1 و 4 على القيم الحقيقية لكل من ΔH و ΔS للنظام. ويلخص الجدول (6-1) التأثيرات الممكنة التي تم وصفها توأماً.

العوامل المؤثرة على اشارة ΔG في العلاقة $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$		الجدول 6-1	
مثال	ΔG	ΔS	ΔH
$2\text{HgO}_{(s)} \longrightarrow 2\text{Hg}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$	يجري التفاعل تلقائياً عند درجات الحرارة العالية. وعند درجات الحرارة المنخفضة يكون التفاعل تلقائياً في الاتجاه الخلفي.	+	+
$3\text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{O}_{3(g)}$	ΔG دائماً موجبة، يكون التفاعل غير تلقائي (يجري التفاعل تلقائياً بالاتجاه الخلفي) عند درجات الحرارة جميعها.	-	+
$2\text{H}_2\text{O}_{2(l)} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$	ΔG دائماً سالبة يجري التفاعل تلقائياً عند درجات الحرارة جميعها.	+	-
$\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$	يجري التفاعل تلقائياً عند درجات الحرارة المنخفضة. وعند درجات الحرارة العالية يصبح التفاعل تلقائياً بالاتجاه الخلفي.	-	-

يمكن استخدام علاقة كبس اذا تم قياس ΔH_r° و ΔS_r° للتفاعل عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm على الصورة الاتية:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

للتفاعل الآتي:



بالاستعانة بالمعلومات الآتية:

المادة	ΔH_f° /kJ/mol	S° /J/K.mol
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$	-278	161
$\text{O}_{2(g)}$	0	205
$\text{CO}_{2(g)}$	-394	214
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-286	70

احسب:

أ) ΔH_r°

ب) ΔS_r°

ج) ΔG_r° عند الظروف القياسية للتفاعل.

الحل:

أ) حساب ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Reactants}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Products})$$

$$\Delta H_r^\circ = [2\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3\Delta H_f^\circ (\text{O}_2)]$$

$$\Delta H_r^\circ = [2(-394) + 3(-286)] - [(-278) + 3(0)] = -1368 \text{ kJ/mol}$$

ب) حساب ΔS_r°

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ (\text{Reactants}) - \sum n S^\circ (\text{Products})$$

$$\Delta S_r^\circ = [2S^\circ (\text{CO}_2) + 3S^\circ (\text{H}_2\text{O})] - [S^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3S^\circ (\text{O}_2)]$$

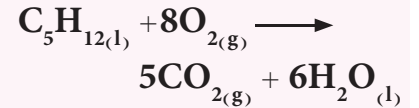
$$\Delta S_r^\circ = [2(214) + 3(70)] \text{ J/K.mol} - [(161) + 3(205)] \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = -138 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta S_r^\circ (\text{kJ/K.mol}) = \Delta S_r^\circ (\text{J/K.mol}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})}$$

تمرين 1-13

احسب ΔG_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm .



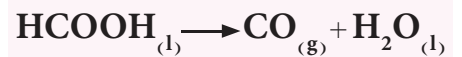
حيث تم حساب ΔH_r° للتفاعل من قيم انثالي التكوين القياسية وكانت تساوي $\Delta H_r^\circ = -3536 \text{ kJ/mol}$.

وكذلك تم حساب ΔS_r° وكانت تساوي $\Delta S_r^\circ = 374 \text{ J/K.mol}$.

ج: -3647.5 kJ/mol

تمرين 1-14

إذا كان لدينا التفاعل الآتي:



فاذا كانت قيمة ΔH_r° للتفاعل تساوي 16 kJ/mol والتغير في

الانتروبي ΔS_r° يساوي 234 J/K.mol . احسب قيمة التغير

في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عند الظروف القياسية 25°C وضغط

1 atm . وهل التفاعل تلقائي أم لا؟

ج: -53.7 kJ/mol

تلقائي

$$\Delta S_r^\circ \text{ (kJ/K.mol)} = -138 \text{ (J/K.mol)} \times \frac{1 \text{ (kJ)}}{1000 \text{ (J)}}$$

$$\Delta S_r^\circ \text{ (kJ/K.mol)} = -0.138 \text{ kJ/K.mol}$$

(ج) حساب ΔG_r°

نحول درجة الحرارة من وحدة $^\circ\text{C}$ الى وحدة الكلفن K.

$$T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = -1368 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \times (-0.138 \text{ kJ/K.mol})$$

$$\Delta G_r^\circ = -1327 \text{ kJ/mol}$$

بما ان قيمة ΔG_r° للتفاعل سالبة فالتفاعل يحدث بشكل تلقائي عند درجة

حرارة 25°C وضغط 1 atm .

انتبه!

لا بد ان نهتم هنا في هذا النوع من

الاسئلة بوحدات ΔH_r° و ΔS_r°

التي يجب ان تكون هي نفسها. لذا

لا بد ان نحول وحدة J/K.mol

لانتروبي الى وحدة kJ/K.mol .

17-1 حساب انتروبي التغيرات الفيزيائية

عرفنا في الفقرات السابقة الانتالبي القياسية للتغيرات الفيزيائية مثل

انتالبي التبخر ΔH_{vap} والانصهار ΔH_{fus} ، ونعلم جيداً ان المادة تتحول من

حالتها الصلبة الى الحالة السائلة بدرجة حرارة تسمى درجة حرارة الانصهار

T_m (من **m** melting وتعني انصهار)، وتتحول المادة من حالتها السائلة

الى حالتها الغازية (البخار) عند درجة حرارة تسمى بدرجة الغليان T_b (b)

من **boiling** وتعني غليان). ان درجة حرارة الانصهار ودرجة حرارة الغليان

هما درجتان حراريتان يحدث عندهما اتزان بين ضغط بخار الماء الصلب

او السائل مع الضغط الجوي، هذا يعني ان قيمة ΔG عند هذه الدرجات

بالتحديد تساوي صفراً. لذا تصبح علاقة كبس:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$0 = \Delta H_{\text{tr}} - T_{\text{tr}} \Delta S_{\text{tr}}$$

ومنها نحصل على ان:

$$\Delta S_{\text{tr}} = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}}$$

حيث (tr من **transition** وتعني انتقال). فمثلاً تحول المادة من الحالة الصلبة

الى السائلة (عملية الانصهار) تجري عند درجة حرارة الانصهار. لذا تكون المعادلة

للانصهار على الصورة الآتية:

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_m}$$

حيث (fus من fusion وتعني انصهار). اما عند تحول المادة من الحالة السائلة الى الغازية (عملية التبخر) فتحدث عند درجة حرارة الغليان وتكتب المعادلة اعلاه للتبخر على الشكل الاتي:

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$$

حيث (vap من vaporization وتعني تبخر). يجب التأكيد هنا على ان هذه المعادلات تكون سارية المفعول فقط عندما يكون النظام في حالة الاتزان (مثل الانصهار والتبخر والتسامي).

Trouten Rule

علاقة تروتين

لاحظ العالم تروتين (Trouten) ان قيمة ΔS_{vap} لاغلب السوائل عند درجة غليانها تساوي قيمة ثابتة هي (85 J / K. mol) لذا تصبح المعادلة الاخيرة بالشكل الاتي:

$$\Delta S_{\text{vap}} = 85 \text{ J / K. mol} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$$

وهذه العلاقة تسمى معادلة تروتين التي تستخدم لحساب انثالي التبخر للسوائل من معرفة درجة حرارة غليانها.

مثال 13-1

احسب انثالي التبخر ΔH_{vap} للهكسان عند الاتزان بوحدة kJ / mol اذا علمت ان درجة غليانه تساوي 69°C.

الحل:

نحول درجة الحرارة من وحدة °C الى وحدة الكلفن K.

$$T (\text{K}) = t (^\circ\text{C}) + 273 = 69 + 273 = 342 \text{ K}$$

ومن علاقة تروتين

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} = 85 \text{ J / K. mol}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 85 (\text{J / K. mol}) \times T_b (\text{K}) = 85 \text{ J / K. mol} \times 342 \text{ K} = 29070 \text{ J / mol}$$

ونحول وحدة J / mol الى وحدة kJ / mol كالاتي:

$$\Delta H_{\text{vap}} (\text{kJ / mol}) = \Delta H_{\text{vap}} (\text{J / mol}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} (\text{kJ / mol}) = 29070 (\text{J / mol}) \times \frac{1 (\text{kJ})}{1000 (\text{J})}$$

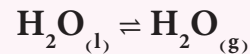
$$\Delta H_{\text{vap}} (\text{kJ / mol}) = 29 \text{ kJ / mol}$$

النتيجه !

هناك تغير فيزيائي اخر لم يتم التطرق اليه وهو تحول المادة من حالتها الصلبة الى الحالة الغازية مباشرة دون المرور بالحالة السائلة ويدعى هذا التغير بالتسامي (Sublimation). وتساوي انثالي التسامي مجموع انثاليات الانصهار والتبخر لكونها دالة حالة.

تمرين 15-1

احسب التغير في الانثروبي للتحويل الاتي:



$$\Delta H_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ / mol}$$

عند درجة غليان الماء 100°C.

ج: 118 J / K. mol

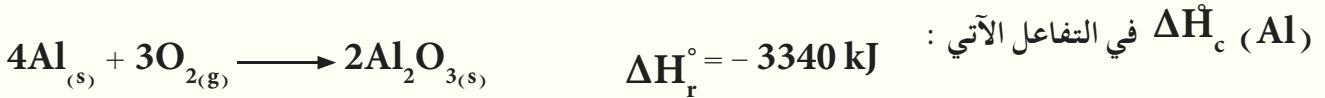
- 1-1 عرف المصطلحات الاتية : النظام، المحيط، المجموعة، النظام المفتوح، دالة الحالة، النظام المعزول، الجول، النظام المغلق، القانون الاول الثرموداينمكي .
- 2-1 ما هي وحدات الانتالبي والانتروبي وطاقة كبس الحرة بالوحدات الدولية (SI) .
- 3-1 ما المقصود بالتعابير الاتية : الكيمياء الحرارية، عملية باعثة للحرارة، عملية ماصة للحرارة .
- 4-1 ماذا نعني بدالة الحالة، واعط مثلاً على كميتين تعدان دالة حالة ومثال على دالة مسار (دالة غير حالة) .
- 5-1 لماذا من الضروري بيان الحالة الفيزيائية عند كتابة التفاعلات الحرارية .
- 6-1 ما الفرق بين الحرارة النوعية والسعة الحرارية ؟ ما هي وحدات هاتين الكميتين .
- 7-1 ما الفرق بين الخواص المركزة والخواص الشاملة مع اعطاء امثلة لكل منها .
- 8-1 صف المسعر الحراري الذي تتم بوساطته قياس الحرارة الممتصة او المنبعثة عند ثبوت الضغط (q_p) اي الانتالبي (ΔH) .
- 9-1 قطعة من الفضة كتلتها 360 g وسعتها الحرارية ($86 \text{ J}/^\circ\text{C}$) احسب حرارتها النوعية .
- 10-1 قطعة من النحاس كتلتها 6 g، سخنت من 21°C الى 124°C . احسب كمية الحرارة بوحدة الكيلوجول (kJ) . اذا علمت ان الحرارة النوعية للنحاس ($0.39 \text{ J}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$)
- 11-1 احسب كمية الحرارة المنبعثة بوحدة (kJ) من 350 g زئبق عند تبريدها من 77°C الى 12°C . اذا علمت ان الحرارة النوعية للزئبق ($0.14 \text{ J}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$) .
- 12-1 اذا تم رفع درجة حرارة 34 g من الايثانول من 25°C الى 79°C . احسب كمية الحرارة الممتصة بوساطة الايثانول اذا علمت ان الحرارة النوعية للايثانول ($2.44 \text{ J}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$) .
- 13-1 سخنت عينة من مادة مجهولة كتلتها 155 g من درجة حرارة 25°C الى 40°C ، ما ادى الى امتصاص حرارة مقدارها 5700 J . احسب الحرارة النوعية لهذه المادة .
- 14-1 4.5 g من حبيبات ذهب امتصت 276 J من الحرارة عند تسخينها، فإذا علمت ان الحرارة الابتدائية كانت 25°C . احسب درجة الحرارة النهائية التي سُخنت اليها، اذا علمت ان الحرارة النوعية للذهب $0.13 \text{ J}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$
- 15-1 جد قيمة ΔG_r° للتفاعل $2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{CO}_{2(g)}$ الذي يجري بالظروف القياسية اذا اعطيت المعلومات الاتية :
- $\Delta H_f^\circ (\text{CO}) = -110.5 \text{ kJ}/\text{mol}$, $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ}/\text{mol}$
 $S^\circ (\text{O}_2) = 205 \text{ J}/\text{K}\cdot\text{mol}$, $S^\circ (\text{CO}) = 198 \text{ J}/\text{K}\cdot\text{mol}$, $S^\circ (\text{CO}_2) = 214 \text{ J}/\text{K}\cdot\text{mol}$
- 16-1 عند حدوث تفاعل كيميائي في مسعر سعته الحرارية الكلية تساوي $2.4 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ فإن درجة حرارة المسعر ترتفع بمقدار 0.12°C ، احسب التغير في الانتالبي لهذا التفاعل بوحدة الجول .
- 17-1 اذا تم حرق عينة كتلتها 1.5 g من حامض الخليك CH_3COOH (الكتلة المولية للحامض = $60 \text{ g}/\text{mol}$) بوجود كمية وافية من الاوكسجين، وكان المسعر يحتوي على 750 g من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2 \text{ J}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$) . فإذا ارتفعت درجة حرارة المسعر ومحتوياته من 24°C الى 28°C ، احسب كمية الحرارة التي يمكن ان تنبعث نتيجة احتراق مول واحد من الحامض، على فرض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة .

18-1 ماذا تعني ظروف التفاعل القياسية في الكيمياء الحرارية وما هي اوجه الاختلاف عن الظروف القياسية (STP) التي تستخدم في الغازات .

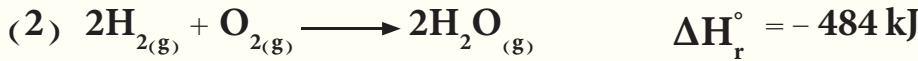
19-1 في مسعر حراري وضع 2.6 g من الاستيلين $(M=26 \text{ g/mol})C_2H_2$ فوجد ان كمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق تساوي 130 kJ . آحسب انثالبية التكوين القياسية للاستيلين اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ (CO_2) = -393.5 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ (H_2O) = -286 \text{ kJ/mol}$$

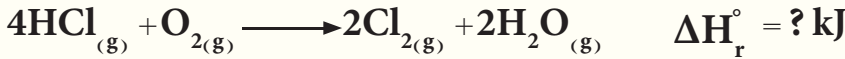
20-1 احسب التغير في انثالي التكوين القياسية $\Delta H_f^\circ (Al_2O_3)$ والتغير في انثالبي الاحتراق القياسية



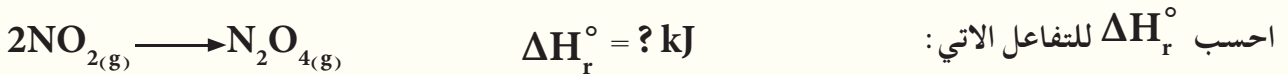
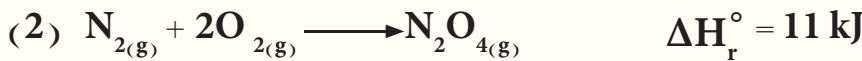
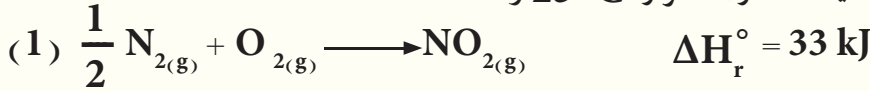
21-1 اكتب نص قانون هيس وفسر فائدته في الكيمياء الحرارية . من المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط 1 atm .



احسب ΔH_r° للتفاعل الآتي :



22-1 اذا اعطيت المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط 1 atm .



23-1 تفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادلة الآتية : $CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ قيمة ΔS_r° للتفاعل

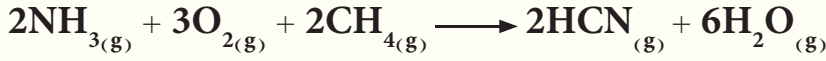
للتفاعل 160 J/K.mol فإذا علمت ان ΔH_f° لكل من $CaCO_3$, CaO , CO_2 هي على التوالي بوحدات J/K.mol (-1207, -635, -393.5) جد :

(1) ΔH_r° للتفاعل ثم ارسم مخطط للطاقة

(2) ΔG_r° للتفاعل

(3) درجة الحرارة التي سيصبح عندها التفاعل تلقائي

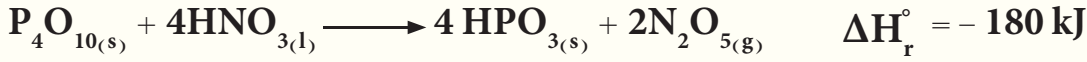
24-1 احسب ΔH_r° للتفاعل التالي عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .



إذا اعطيت المعلومات الآتية:

$$\Delta H_f^\circ (\text{NH}_3) = -46\text{ kJ/mol} \quad \text{و} \quad \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = -75\text{ kJ/mol}$$
$$\Delta H_f^\circ (\text{HCN}) = 135\text{ kJ/mol} \quad \text{و} \quad \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -242\text{ kJ/mol}$$

25-1 احسب انثالي التكوين القياسية للمركب $\text{HPO}_{3(s)}$ إذا اعطيت المعلومات الآتية:

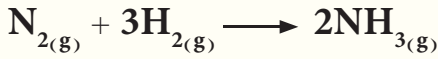


ΔH_f° للمركبات الآتية:

$$\Delta H_f^\circ (\text{P}_4\text{O}_{10}) = -2984\text{ kJ/mol} \quad \text{و} \quad \Delta H_f^\circ (\text{HNO}_3) = -174\text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{O}_5) = -43\text{ kJ/mol}$$

26-1 احسب ΔS_r° للتفاعل الآتي عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .



إذا علمت ان:

$$S^\circ (\text{N}_2) = 192\text{ J/K.mol} \quad \text{و} \quad S^\circ (\text{H}_2) = 131\text{ J/K.mol}$$

$$S^\circ (\text{NH}_3) = 193\text{ J/K.mol}$$

27-1 ماذا نعني بالعملية التلقائية. وضح ذلك ثم اعط مثالين لكل من العمليات التلقائية وغير التلقائية.

28-1 اي من العمليات التالية تلقائية وايها غير تلقائية:

أ) ذوبان ملح الطعام في الماء. ب) تسلق قمة إيفرست.

ج) انتشار رائحة العطر في الغرفة بعد رفع غطاء قنينة العطر. د) فصل الهيليوم والنيون من مزيج من الغازات.

29-1 عرف الانتروبي. ماهي وحدات الانتروبي حسب النظام الدولي للوحدات (SI).

30-1 للتفاعل $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ احسب قيمة ΔS_r° للتفاعل بوحدات J/K.mol علماً بأن:

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -242\text{ kJ/mol}, \quad \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -228\text{ kJ/mol}$$

31-1 احسب ΔS_r للتفاعل التالي عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .



إذا أعطيت المعلومات الآتية:

$$S^\circ(\text{SiH}_4) = 206\text{ J/K}\cdot\text{mol} \quad \text{و} \quad S^\circ(\text{O}_2) = 205\text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S^\circ(\text{SiO}_2) = 42\text{ J/K}\cdot\text{mol} \quad \text{و} \quad S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 70\text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

32-1 إذا علمت أن قيمة ΔS_r° للتفاعل التالي تساوي $137\text{ J/K}\cdot\text{mol}$ عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm ،



33-1 عرف طاقة كبس الحرارة للتكوين القياسية وما هي وحداتها.

34-1 إذا علمت أن انفالي احتراق كل من غاز CH_3OH ، H_2 ، CO بوحدة

kJ/mol هي على التوالي $(-284, -286, -727)$ احسب ΔH_r° باستخدام قانون هيس للتفاعل الآتي:



35-1 جد درجة الحرارة التي ستصبح عندها التفاعلات التالية تلقائية إذا علمت أن قيم ΔH و ΔS لها.

$$\text{التفاعل A: } \Delta S = +48\text{ J/K}\cdot\text{mol} \quad \text{و} \quad \Delta H = +126\text{ kJ/mol}$$

$$\text{التفاعل B: } \Delta S = -105\text{ J/K}\cdot\text{mol} \quad \text{و} \quad \Delta H = -12\text{ kJ/mol}$$

36-1 من قيم ΔH و ΔS ، تنبأ بأي التفاعلين التاليين يكون التفاعل تلقائياً عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

$$\text{التفاعل A: } \Delta S = 30\text{ J/K}\cdot\text{mol} \quad \text{و} \quad \Delta H = 11\text{ kJ/mol}$$

$$\text{التفاعل B: } \Delta S = 113\text{ J/K}\cdot\text{mol} \quad \text{و} \quad \Delta H = 2\text{ kJ/mol}$$

إذا لم يكن كل من التفاعلين تلقائياً عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm ، فباي درجة حرارة قد يكونا تلقائيين.

37-1 علل ما يأتي على ضوء علاقة كبس $(\Delta G = \Delta H - T \Delta S)$

1 - عملية انصهار الجليد تلقائية بالظروف الاعتيادية .

2 - لا يتحلل الماء إلى عناصره الأولية بالظروف الاعتيادية .

3 - يذوب غاز ثنائي أو أكسيد الكبريت في الماء تلقائياً ويبعث حرارة أثناء عملية ذوبانه .

4 - لا تتفكك كاربونات الكالسيوم بدرجات الحرارة الاعتيادية .

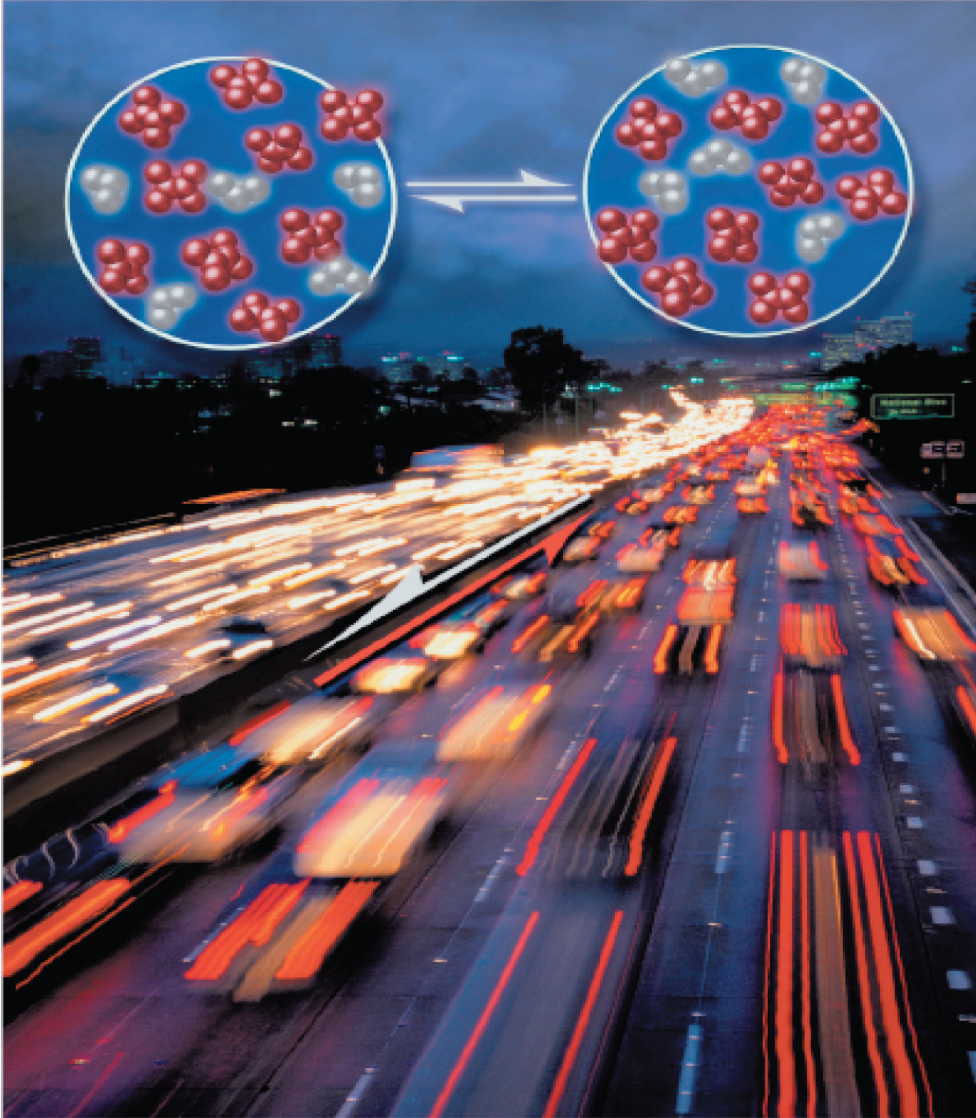
5 - تفكك أو أكسيد الزئبق II يكون تلقائياً دائماً عند درجات الحرارة العالية وليس بدرجات الحرارة الاعتيادية .

6 - ينجمد الماء تلقائياً بدرجات الحرارة المنخفضة جداً وليس بدرجات الحرارة الاعتيادية .

7 - يتحلل الأوزون إلى الأوكسجين تلقائياً عند درجات الحرارة جميعها .

8 - تتفاعل الأمونيا مع غاز كلوريد الهيدروجين عند درجات الحرارة الاعتيادية .

Chemical Equilibrium



بعد الإنتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

يميز بين التفاعلات الانعكاسية وغير الانعكاسية .

يفهم كيفية وصول التفاعل الى حالة الاتزان .

يفهم العلاقة بين ثوابت الاتزان K_c و K_p وكيفية ايجادها .

يوضح أهمية قيمة ثابت الاتزان لتحديد اتجاه التفاعل .

يبين العلاقة بين ثابت الاتزان و ΔG

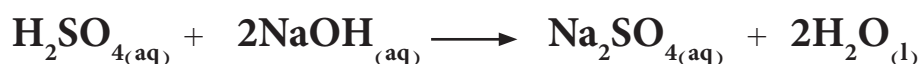
يتعرف على قاعدة لو شاتليه وتأثير العوامل المؤثرة على حالة الاتزان وقيمة

ثابت الاتزان .

Irreversible and Reversible Reactions

تقسم التفاعلات الكيميائية حسب اتجاه التفاعل الى تفاعلات تامة والتي تسمى تفاعلات غير انعكاسية (Irreversible reactions) التي يتم فيها استهلاك احد أو جميع المواد المتفاعلة تماماً، ويؤشر ذلك بسهم واحد (→) فعلى سبيل المثال عند احتراق وقود السيارات (البنزين) احتراقاً تاماً ينتج عنه تكوين غاز ثنائي اوكسيد الكربون وبخار الماء، هذه العملية غير انعكاسية فمن الصعوبة جداً، اذا لم نقل مستحيلة، أن نتمكن من اعادة ثنائي اوكسيد الكربون وبخار الماء الناتج من هذه العملية الى بنزين مرة اخرى، مثل هذه التغيرات نقول انها حدثت باتجاه واحد وانها تفاعلات تامة غير انعكاسية، ومن أمثلتها:

1 - إضافة محلول حامض الكبريتيك الى محلول هيدروكسيد الصوديوم وتكون ملح كبريتات الصوديوم وماء.



2 - إضافة حامض الهيدروكلوريك الى كاربونات الصوديوم وتساعد غاز ثنائي اوكسيد الكربون CO_2 :



تعرف التفاعلات غير الانعكاسية بأنها: التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها (عند ظروف معينة) استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة، ولا يكون للمواد الناتجة عند ظروف التفاعل نفسها، القدرة على أن تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها.

أما النوع الاخر من التفاعلات فهي التفاعلات غير التامة وتسمى بالتفاعلات الانعكاسية (Reversible reactions)، وهي تفاعلات لاتستهلك المواد المتفاعلة فيها كلياً بسبب أن المواد الناتجة تبدأ بتكوين المواد المتفاعلة ويستمر هذا الوضع مهما طال وقت التفاعل، أي لا يتم فيها استهلاك المواد المتفاعلة تماماً، ويؤشر ذلك في المعادلة بوضع سهمين متعاكسين (\rightleftharpoons) للدلالة على ذلك.

هنالك الكثير من التغيرات الكيميائية المعروفة تكون انعكاسية، فمثلاً تتم عملية التنفس بطريقة التبادل الغازي حيث إن الدم القادم الى الحويصلات

الرئوية يكون محملاً ببخار الماء وغاز CO_2 ، فيطرح الدم هذه المواد ويأخذ غاز الاوكسجين فيصبح دماً مؤكسجاً ثم يعطي الاوكسجين بعملية التنفس الداخلي ويأخذ بخار الماء و CO_2 وهكذا تستمر عملية التنفس. وهناك الكثير من الامثلة التي تعبر عن التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية الانعكاسية ومنها:

1 - تفاعل حامض الخليك مع كحول الاثيل وتكوين خلات الاثيل والماء:



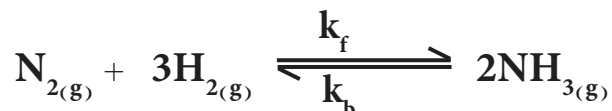
2 - تفاعل غاز الهيدروجين مع بخار اليود لتكوين غاز يوديد الهيدروجين (في نظام مغلق):



تعرف التفاعلات الانعكاسية بأنها (التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها تحول المواد المتفاعلة الى نواتج في بداية التفاعل، ويكون للمواد الناتجة المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها لتكوين المواد التي تكونت منها مرة اخرى).

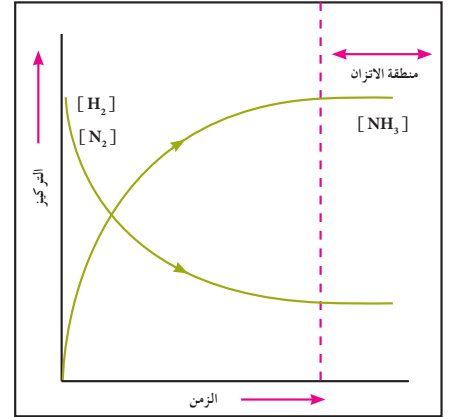
2 - 2 التفاعلات الانعكاسية وحالة الاتزان

اغلب التفاعلات الانعكاسية، كما ذكرنا سابقاً، هي تفاعلات تستمر باتجاهين متعاكسين بظروف التفاعل نفسها. فمثلاً عند ظروف مناسبة يتفاعل غاز H_2 مع غاز N_2 لتكوين غاز الامونيا NH_3 . في بداية هذا التفاعل يكون التفاعل الامامي سريعاً R_f (سرعة التفاعل الامامي، حيث f من **forward** وتعني امامي) باتجاه تكوين الامونيا، بمرور الوقت وبزيادة تركيز الامونيا وعند ظروف التفاعل نفسها تتحلل الامونيا الناتجة لتكوين غازي H_2 مع N_2 بسرعة مقدارها R_b (سرعة التفاعل الخلفي، حيث b من **backward** وتعني خلفي). يستمر كلا التفاعلين بالاتجاهين المتعاكسين (الامامي والخلفي) حتى يصل التفاعل الى حالة معينة تتساوى عندها سرعتي التفاعلين الامامي والخلفي ($R_f = R_b$) فيصل التفاعل الى حالة تدعى بحالة الاتزان الكيميائي:



حيث k_f يمثل ثابت سرعة التفاعل الامامي و k_b يمثل ثابت سرعة التفاعل الخلفي.

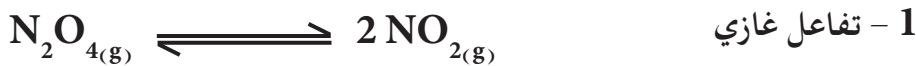
تظهر التفاعلات التي تصل الى حالة الاتزان وكأنها قد توقفت ، لكنها في الحقيقة لاتزال مستمرة وتجري في كلا الاتجاهين ، لأن حالة الاتزان الكيميائي هي حالة اتزان ديناميكي (حركي) وليست حالة اتزان استاتيكي (ساكن) . أي أن التفاعل مستمر وبكلا الاتجاهين الامامي والخلفي بالمقدرة والسرعة ذاتها . بعبارة اخرى لهذا التفاعل يكون معدل سرعة التكوين تساوي معدل سرعة التفكك ، وتكون تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند حالة الاتزان ثابتة دون تغيير ، مالم يحدث أي تغيير على الظروف التي يتم عندها التفاعل وكما هو موضح في الشكل (1-2) .



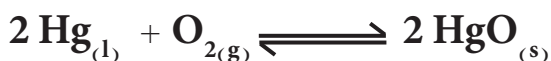
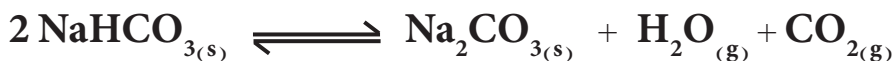
الشكل 1-2
وصول التفاعل الى حالة الاتزان بعد مرور فترة زمنية

2-3 التفاعلات الانعكاسية المتجانسة وغير المتجانسة

التفاعلات الانعكاسية المتجانسة (Reversible homogenous reactions) هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد ومن امثلتها (علماً بأن جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق) :

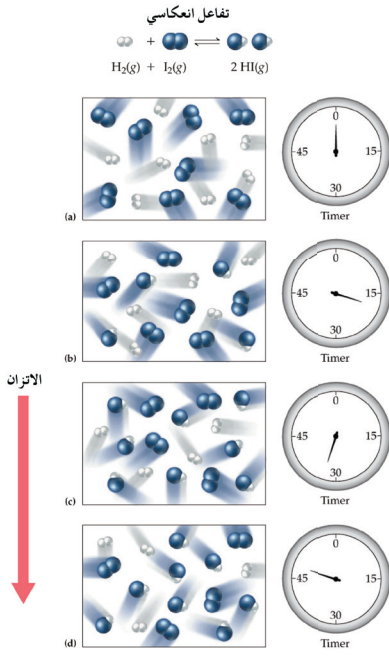


اما التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة فهي التفاعلات التي توجد فيها المواد المتفاعلة والناتجة في اكثر من طور واحد ومن امثلتها (علماً ان جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق) .



2 - 4 حالة الاتزان وقانون فعل الكتلة

عند خلط مول واحد من غاز الهيدروجين مع مول واحد من غاز اليود في إناء التفاعل لتكوين غاز يوديد الهيدروجين عند 445°C فالمفروض أن يتكون 2 مول من يوديد الهيدروجين حسب المعادلة الاتية :



لكن وجد عملياً بتحليل الخليط عندما يصل هذا التفاعل الى حالة الاتزان الكيميائي الديناميكي انه يحتوي 78% من غاز HI و 11% من كل من غازي اليود والهيدروجين بحالتيهما الجزئية، وبالمثل اذا سخن غاز HI النقي عند درجة الحرارة نفسها فانه يتفكك الى غازي الهيدروجين واليود، ويحتوي الخليط دائماً على 78% من غاز HI عند الاتزان و 11% من كل من غازي اليود والهيدروجين كما موضح في الشكل (2-2).

يطلق على العلاقة التي تربط بين سرعة التفاعل الكيميائي وتراكيز المواد قانون فعل الكتلة والذي ينص "عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعل الكيميائي في اي اتجاه كان تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة".

وعند تطبيق قانون فعل الكتلة وللتفاعل المشار اليه اعلاه



يمكن التعبير عن سرعة التفاعل الامامي R_f وسرعة التفاعل الخلفي R_b رياضياً وحسب قانون فعل الكتلة كالاتي :

$$R_f = k_f [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

$$R_b = k_b [\text{HI}]^2$$

2 - 5 ثابت الاتزان Equilibrium Constant

لنفرض انه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن الاتي :



حيث A و B و G و H تمثل المواد المتفاعلة والناجمة أما a و b و g و h

فتمثل اعداد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة.

الشكل 2-2

التفاعل الانعكاسي يصل الى حالة الاتزان بعد مرور فترة زمنية عليه.

عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة الى التفاعل الامامي نجد أن :

$$R_f = k_f [A]^a [B]^b \quad (1)$$

اما عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة الى التفاعل الخلفي نحصل على العلاقة :

$$R_b = k_b [G]^g [H]^h \quad (2)$$

حيث k_f و k_b تمثل ثابتي تناسب سرعة التفاعل الامامي والخلفي على التوالي . وعند حصول الاتزان فإن سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي $R_f = R_b$ ، (الشكل 2 - 3) لذا نحصل على الاتي :

$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [G]^g [H]^h \quad (3)$$

وبترتيب المعادلة (3) نحصل على العلاقة :

$$\frac{k_f [G]^g [H]^h}{k_b [A]^a [B]^b} = K_{eq} \quad (4)$$

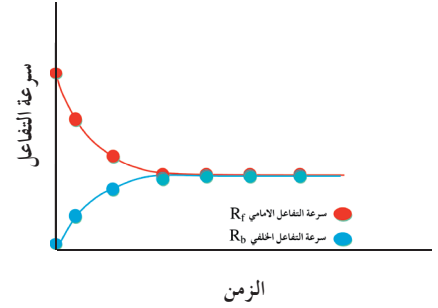
ان قسمة قيمة ثابتة k_f على قيمة ثابتة اخرى k_b هو مقدار ثابت اخر يعرف بثابت الاتزان K_{eq} (حيث eq من **equilibrium** وتعني اتزان) ، لذا تصبح المعادلة (4) على الصورة الاتية :

$$K_{eq} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \quad (5)$$

يعرف ثابت الاتزان K_{eq} بانه النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الامامي (k_f) وثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي (k_b) . كما انه يعرف ايضاً بانه حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كل منها مرفوع لاس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة ، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة .

وعند قياس تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة عند حصول الاتزان بالمولارية $[M]$ فان ثابت الاتزان K_{eq} يرمز له بالرمز K_c (ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية ، حيث c من **concentration** وتعني تركيز) ويصطلح على عدم كتابة وحدات لهذا الثابت . وبما إن المعادلة رقم (5) عبر عنها بكتابة التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة والناتجة فيكون ثابت الاتزان لها K_c وتكتب على الصورة الاتية :

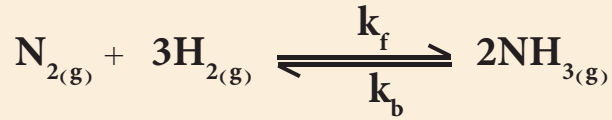
$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \quad (6)$$



الشكل 2-3

حالة الاتزان لتفاعل مزيج غازي
يبين التفكك والتكون وسرعة
الوصول الى حالة الاتزان .

للتفاعل المتزن الاتي :



وجد ان ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f يساوي 0.11 و ثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0.05 . احسب ثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل .

الحل

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{0.11}{0.05} = 2.2$$

تمرين 2 - 1

تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له K_{eq} يساوي 4.24 و ثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0.02 . احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f .
ج : 0.0848

وعندما تكون المواد المشتركة في التفاعل والناجحة في حالتها الغازية يكون من السهولة قياس ضغوطها الجزئية اكثر من قياس تراكيزها المولارية، لذا من المناسب التعبير عن تركيز الغاز بدلالة ضغطه الجزئي (P) لذلك فان ثابت الاتزان K_{eq} يرمز له بالرمز K_p ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية، حيث P من Pressure وتعني ضغط). وعندما يعبر عن الكميات الغازية الداخلة في التفاعل بدلالة ضغوطها الجزئية يعبر عن ثابت الاتزان لها حسب المعادلة رقم (5) على الصورة الاتية :

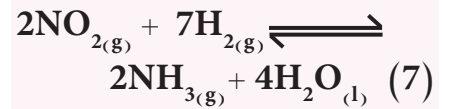
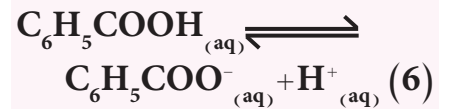
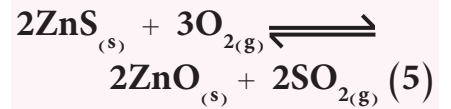
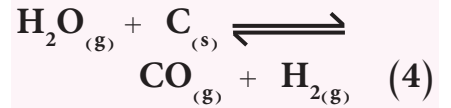
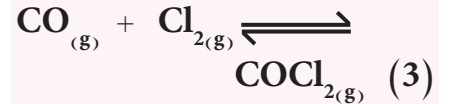
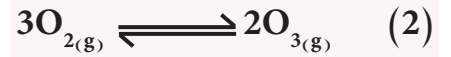
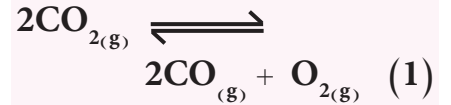
$$K_p = \frac{P_G^g \times P_H^h}{P_A^a \times P_B^b} \quad (7)$$

يعرف ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p بانه (حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد الناتجة عند الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كل منها مرفوع الى اس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة)، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

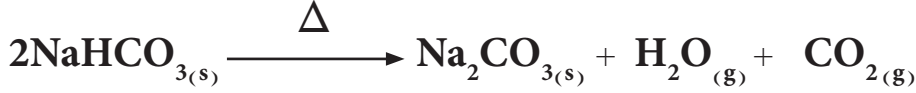
ومن المهم ذكره هنا أن في التفاعلات المتجانسة التي تكون فيها جميع المواد المتفاعلة والناجحة في الطور الغازي يجب ان يشتمل ثابت الاتزان على النسبة بين حاصل ضرب الضغوط الجزئية لجميع المواد الناتجة مرفوع لاس عدد مولاتها في المعادلة الى حاصل ضرب الضغوط الجزئية لجميع المواد المتفاعلة مرفوع لاس عدد مولاتها في المعادلة كما هو موضح في المعادلة رقم (7).

تمرين 2 - 2

اكتب ثوابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية K_c وثوابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p للتفاعلات التالية إن أمكن .



اما في التفاعلات غير المتجانسة والتي تحتوي على مواد باكثر من طور واحد كما هو في تفاعل التفكك الحراري لبيكربونات الصوديوم (صودا الخبز) التالي فيحذف عند كتابة ثابت الاتزان له المواد الصلبة والسائلة النقية .



تصل التفاعلات غير المتجانسة الى حالة الاتزان شأنها شأن التفاعلات المتجانسة . فاذا تم وضع بيكربونات الصوديوم في وعاء مغلق وتم تسخينها فسيصل التفاعل في لحظة معينة الى حالة الاتزان .



وثابت الاتزان لهذا التفاعل يكتب على الصورة الاتية :

$$K_c = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3][\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NaHCO}_3]^2}$$

ويمكن حذف تراكيز المواد الصلبة والسائلة من علاقة ثابت الاتزان (لأن المواد الصلبة والسائلة النقية يبقى تركيزها ثابتاً مهماً تغيرت كمياتها، حتى وان تغير الحجم فإن النسبة بين كمية هذه المواد الى الحجم ستبقى ثابتة) . لذا فعند كتابة علاقة ثابت الاتزان للتفاعلات غير المتجانسة يجب كتابته بدون تراكيز المواد الصلبة والسائلة النقية . فنثبت الاتزان للتفكك الحراري لبيكربونات الصوديوم يكتب على الشكل الاتي :

$$K_c = [\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]$$

او بدلالة الضغوط الجزئية يساوي K_p الاتي :

$$K_p = P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}$$

2 - 6 حساب ثابت الاتزان K_{eq}

يمكن إيجاد قيمة ثابت الاتزان بواسطة قياس تراكيز جميع المواد المتفاعلة والناجمة عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان ، حيث يتم تعويض هذه القيم في علاقة ثابت الاتزان للتفاعل المعين عند درجة حرارة ثابتة . إن إي تفاعل في حالة اتزان ويجري عند درجة حرارة ثابتة تكون قيمة K_{eq} هي نفسها مهما كانت الكمية الموجودة من المتفاعلات او النواتج في إناء التفاعل . أن قيمة ثابت الاتزان كمية ثابتة مهما تغيرت التراكيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة الابتدائية الموضوعة في إناء التفاعل .

مثال 2 - 2

في أحد التجارب العملية ادخل 0.625 mole من غاز N_2O_4 في وعاء سعته 5L فتفكك الغاز حسب التفاعل التالي وبدرجة حرارة معينة . وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد إن تركيز N_2O_4 المتبقي يساوي 0.025 mole / L احسب قيمة K_c لهذا التفاعل .

تمرين 2 - 3

للتفاعل الآتي :



وضع في إناء حجمه لتر واحد 0.4 mole من كل من H_2 و Br_2 وبدرجة حرارة 425°C . احسب تراكيز المواد التي تُكون خليط الاتزان اذا علمت ان ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_c يساوي 0.25 .

ج :

$$[\text{H}_2] = [\text{Br}_2] = 0.32 \text{ mol / L}$$

$$[\text{HBr}] = 0.16 \text{ mol / L}$$

الحل :

نحول عدد المولات في 5 L الى عدد المولات في اللتر الواحد اي نحسب التركيز المولاري الابتدائي لغاز N_2O_4 .

$$M (\text{mol / L}) = \frac{n (\text{mol})}{V (\text{L})} = \frac{0.625 (\text{mol})}{5 (\text{L})} = 0.125 \text{ mol / L}$$

التركيز / M	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$2 [\text{NO}_2]$
التراكيز الابتدائية	0.125	0.000
التغير في التراكيز	-x	+2x
التراكيز عند الاتزان	$0.125 - x$	2x

$$0.125 - x = 0.025 \Rightarrow x = 0.10 \text{ mol / L}$$

$$[\text{NO}_2] = 2x = 2 \times 0.10 = 0.20 \text{ mol / L}$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{[0.20]^2}{[0.025]} = 1.6$$

في التفاعل الآتي:



خلط 0.5 mole من H_2 و 0.5 mole من I_2 في وعاء حجمه لتر وبدرجة حرارة 430°C وصل التفاعل إلى حالة الاتزان فوجد أن ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 5.29 احسب تراكيز المواد التي تمثل مزيج الاتزان.

الحل:

تُحسب التراكيز الابتدائية للمواد المشتركة في التفاعل من معرفة عدد مولات المواد وحجم المزيج من العلاقة الآتية:

$$[M] = \frac{n \text{ (mol)}}{V \text{ (L)}}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0.5 \text{ (mol)}}{1 \text{ (L)}} = 0.5 \text{ mol/L}$$

	$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$		
التركيز / M	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$2[\text{HI}]$
التراكيز الابتدائية	0.5	0.5	0.0
التغير في التراكيز	-x	-x	+2x
التراكيز عند الاتزان	0.5-x	0.5-x	2x

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$5.29 = \frac{[2x]^2}{[0.5-x][0.5-x]}$$

$$5.29 = \frac{[2x]^2}{[0.5-x]^2}$$

يجذر الطرفين وحل المعادلة نحصل على قيمة x

$$x = 0.267 \text{ mol/L}$$

لذا فالتراكيز عند الاتزان

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.5 - 0.267 = 0.233 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HI}] = 2 \times 0.267 = 0.534 \text{ mol/L}$$

للتفاعل الغازي الآتي: $2\text{SO}_{3(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$
 وفي وعاء مغلق حجمه لتر واحد وجد أن ضغط غاز SO_3 قبل تفككه يساوي 3 atm عند درجة حرارة معينة بلغ التفاعل حالة الاتزان فوجد إن الضغط الكلي لخليط الغازات يساوي 4 atm احسب K_p للتفاعل عند الاتزان.

الحل:

الضغط / atm	2SO_3	2SO_2	O_2
الضغوط الابتدائية	3.0	0.0	0.0
التغير في الضغوط	-2x	+2x	+x
الضغوط عند الاتزان	$3.0-2x$	2x	x

ان الضغط الكلي حسب قانون دالتون يساوي مجموع الضغوط الجزئية للغازات الموجودة في مزيج التفاعل. فاذا فرضنا ان الضغط الكلي للمزيج عند حالة الاتزان P_T فانه يساوي:

$$P_T = P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2}$$

$$4 = (3-2x) + 2x + x$$

وبحل المعادلة نحصل على قيمة x

$$x = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_3} = 3.0 - 2x = 3.0 - 2 \times 1 = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2} = 2x = 2 \times 1 = 2 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = x = 1 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2} = \frac{(2)^2 (1)}{(1)^2} = 4$$

2 - 7 العلاقة بين الطاقة الحرة ΔG و ثابت الاتزان

للتفاعل الآتي:



ترتبط الطاقة الحرة غير القياسية ΔG مع الطاقة الحرة القياسية ΔG° لهذا التفاعل العام بالعلاقة الآتية:

للتفاعل
 $2\text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$
 وضع في اناء حجمه لتر 0.8 mole من غاز CO_2 وبدرجة حرارة معينة وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان ربع كمية الغاز قد تفككت. احسب K_c .
 ج: 0.02

في التفاعل الغازي الآتي:



وضعت كميات مختلفة (مولات مختلفة) من H_2 و N_2 في إناء سعته لتر وعند وصول التفاعل لحالة الاتزان وجد أن ما استهلك من H_2 يساوي 0.3 mole وما تبقى من N_2 يساوي 0.2 mole . ما عدد مولات كل من H_2 و N_2 قبل التفاعل علماً بأن ثابت الاتزان K_c للتفاعل يساوي 200.

ج: $[\text{N}_2] = 0.3 \text{ mol/L}$

$[\text{H}_2] = 0.4 \text{ mol/L}$

(1)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b}$$

حيث R ثابت الغازات ويساوي بوحدات الطاقة
($R = 8.314 \text{ J/K.mol}$) و T درجة الحرارة بوحدة الكلفن K.
عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان تكون قيمة الطاقة الحرة ΔG مساوية
صفرًا، أي:

$$\frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} = K_{eq} \text{ وقيمة } \Delta G = 0$$

لذا تصبح المعادلة (1) على الصورة الآتية:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}$$

وفي هذه المعادلة يستخدم K_p لتفاعلات الغازات عندما يُعبر عن كمياتها بدلالة
ضغوطها الجزئية و K_c للتفاعلات في المحاليل عندما يُعبر عن كمياتها بدلالة
تراكييزها المولارية.

تعدُّ هذه المعادلة من اهم المعادلات في الترموداينمك لانها تمكننا من معرفة التغير
في الطاقة الحرة القياسية ΔG° من معرفة قيمة ثابت الاتزان K_{eq} والعكس
صحيح. ويمكن توضيح هذه العلاقة في الجدول (2 - 2).

الجدول 2-2 العلاقة بين ΔG° و K_{eq} حسب المعادلة: $\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}$

الملاحظات	ΔG°	$\ln K_{eq}$	K_{eq}
يجري التفاعل تلقائياً من التفاعلات الى النواتج	سالبة	موجبة	> 1
التفاعل في حالة اتزان (النسبة ثابتة بين النواتج والمتفاعلات)	0	0	$= 1$
لا يجري التفاعل تلقائياً وانما يحدث التفاعل العكسي اي تتحول النواتج الى المتفاعلات تلقائياً	موجبة	سالبة	< 1

يلاحظ من الجدول (2 - 2) انه زادت قيمة K_{eq} ايجابياً (عددياً بالاتجاه الموجب)
كلما كانت قيمة ΔG° ذات قيمة سالبة اعلى مما يعني زيادة تلقائية التفاعل.

إذا علمت ان ΔG° للتفاعل التالي تساوي $\Delta G^\circ = -104 \text{ kJ/mol}$ عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .



احسب ثابت الاتزان K_{eq} عند الظروف نفسها .

الحل :

نحول درجة الحرارة من وحدة $^\circ \text{C}$ الى K .

$$T(\text{K}) = t(^\circ \text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ J/K.mol}$$

يجب ملاحظة توحيد وحدات R مع ΔG° بحيث إن كليهما يجب ان يعبر عنها بالجول (J). وبما أن وحدة ΔG° بوحدته kJ فيجب تحويلها الى وحدة J

$$\Delta G^\circ (\text{J/mol}) = \Delta G^\circ (\text{kJ/mol}) \times \frac{1000 (\text{J})}{1 (\text{kJ})}$$

$$= -104 (\text{kJ/mol}) \times \frac{1000 (\text{J})}{1 (\text{kJ})} = -104000 \text{ J/mol}$$

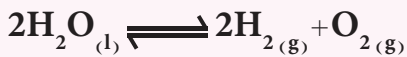
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{وباستخدام العلاقة :}$$

$$-104000 (\text{J/mol}) = -8.314 (\text{J/K.mol}) \cdot 298 (\text{K}) \ln K_{eq}$$

وبحل المعادلة نجد ان قيمة K_{eq} تساوي : $K_{eq} = 1.7 \times 10^{18}$ وهذه القيمة كبيرة جداً ما يعني ان قيمة تراكيز المتفاعلات قليلة جداً والتفاعل شبه تام.

تمرين 2 - 16

احسب ثابت الاتزان K_p للتفاعل التالي عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .



إذا علمت ان الطاقة الحرة القياسية لتكوين الماء هي:

$$\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -237 \text{ kJ/mol}$$

وبين هل يحدث هذا التفاعل تلقائياً في درجة حرارة 25°C .

ج: 8×10^{-84} ، لا يحدث تلقائياً.

2 - 8 قاعدة لو شاتليه Le Chatelier's Principle

يعبر عن تغير موضع الاتزان (Equilibrium Position) بأنه مدى انحراف أو انزياح الاتزان الكيميائي ناحية تكوين المواد الناتجة أو المتفاعلة لتفاعل كيميائي متزن. ولدراسة تأثير العوامل الخارجية على موضع الاتزان وجد العالم الفرنسي لو شاتليه قاعدة تنص على أنه (إذا اثر مؤثر خارجي، مثل تغير التركيز أو الحجم أو الضغط أو درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان، فإن هذا التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ليصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة) ويشبه هذا المبدأ قانون نيوتن في الانظمة الميكانيكية والذي ينص على أن (لكل فعل رد فعل مساو له بالقيمة ومعاكس له في الاتجاه) وتنحصر المؤثرات الخارجية التي تؤدي الى الاخلال بحالة الاتزان فيما يأتي:

2 - 8 - 1 تأثير التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الاتزان

المعادلة المتزنة الآتية تبين تفاعل هابر لانتاج الأمونيا :

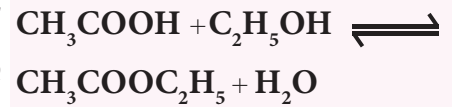


عند إضافة مزيد من الهيدروجين الى خليط الاتزان فإن موضع الاتزان سينزاح باتجاه التقليل من الكمية الزائدة من الهيدروجين المضاف وذلك باتجاه تكوين الأمونيا، أي ان سرعة التفاعل الامامي سوف تزداد مما يؤدي الى تكوين مزيداً من الأمونيا، ويستمر ذلك لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة. و تؤدي إضافة مزيد من النتروجين لتأثير متشابه. ولكن عند إضافة مزيد من الأمونيا الى خليط الاتزان سوف ينزاح التفاعل باتجاه التقليل من تأثير الكمية المضافة وذلك بتفككها الى H_2 و N_2 أي ان الاتزان ينزاح من اليمين إلى اليسار لتصل المواد مرة أخرى إلى حالة اتزان جديدة في موضع جديد. أما نقص أحد المواد وذلك بسحبها أو امتصاصها بإضافة أحد العوامل الممتصة فإن الاتزان ينزاح بالاتجاه الذي يعوض عن نقصها (أي ينزاح الى الجانب الذي تنقص فيه المادة) فعند سحب كمية من الأمونيا من المزيج المتزن ينزاح التفاعل من اليسار إلى اليمين أما عند سحب H_2 أو N_2 أو كليهما معاً فإن التفاعل سينزاح من اليمين إلى اليسار. وتعتبر عملية نقص أو زيادة أحد التراكيز في التفاعلات المتزنة أحد الطرائق الصناعية أو المختبرية لزيادة المنتج وذلك بإزاحة ذلك الناتج أو زيادة تراكيز المواد المتفاعلة بوسيلة ما .

تمرين 2 - 6

ايتانوات الاثيل هي مذيب جيد يستخدم على سبيل المثال لازالة طلاء الاظافر .

يحضر من اضافة حامض الخليك الى كحول الايثانول .



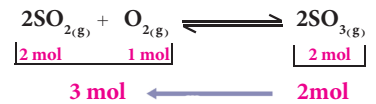
اقترح بصفتك مهندس كيميائي لشركة كيميائية كيف بإمكانك زيادة المنتج من ايتانوات الاثيل بتغيير التراكيز .

2-8-2 تأثير الضغط أو حجم إناء التفاعل على موضع الاتزان

في النظام المغلق وعند درجة حرارة ثابتة يحدث التفاعل الكيميائي مع عدم حدوث تغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة، فإن التغير بالضغط المسلط عليه أو التغير في حجم إناء التفاعل يؤدي بالتفاعل المتزن الى ان ينحرف باتجاه التقليل من تأثير هذا التغير .

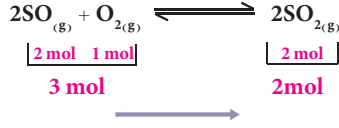
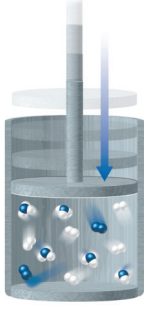
1) للتفاعل الغازي الآتي : $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$ زيادة الضغط المؤثر (أو تقليل حجم إناء التفاعل) على مثل هذا النظام المتزن سيجعل النظام ينزاح في الاتجاه الذي ينتج فيه المزيد من المواد التي تشغل حجماً قليلاً، أي ان موضع الاتزان سوف ينزاح في اتجاه تكوين SO_3 ، كما ان نقصان الضغط (أو زيادة حجم إناء التفاعل) سيجعل النظام ينزاح في الاتجاه الذي ينتج فيه المزيد من المواد التي تشغل حجماً أكبر أي: ان SO_3 سوف يتحلل لينتج O_2 و SO_2 أي : النظام ينزاح باتجاه عدد المولات الأكبر .

2) إذا كان النظام المتزن غير مصحوب بتغير في الحجم .



الشكل 2-5

ينحرف التفاعل نحو اليسار بزيادة حجم إناء التفاعل ونقصان الضغط المسلط عليه .



الشكل 6-2

ينحرف التفاعل نحو اليمين بنقصان حجم إناء التفاعل وزيادة الضغط المسلط عليه.



(أ)



(ب)

الشكل 7-2

(أ) تسخين يتكون NO_2

(ب) تبريد يتكون N_2O_4

هل تعلم

ان العامل المساعد هي مادة لا تشترك في التفاعل الكيميائي بل تساعد فقط على زيادة سرعته.

للتفاعل الآتي :

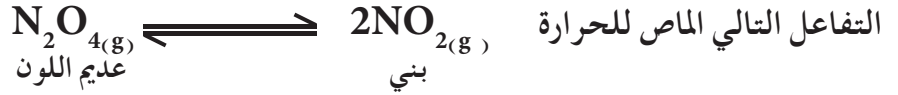


لايؤثر تغير الضغط او حجم الاناء على كميات المواد المختلفة الموجودة في خليط الاتزان وبالتالي يبقى موضع الاتزان ثابتاً دون تغير. لعدم وجود فرق بين عدد مولات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة.

2 - 8 - 3 تأثير درجة الحرارة

أن تأثير التغير في درجة الحرارة على تفاعل في حالة الاتزان كما يأتي:

(أ) التفاعلات الماصة للحرارة ($\Delta H = +$)



ان زيادة درجة حرارة هذا التفاعل تؤدي الى انحراف التفاعل باتجاه تكوين غاز NO_2 البني اللون (الشكل 7-2 أ). بينما تبريد التفاعل يؤدي الى انحراف التفاعل باتجاه تكوين غاز N_2O_4 عديم اللون (الشكل 7-2 ب).

(ب) التفاعلات الباعثة للحرارة ($\Delta H = -$)



للتفاعل الآتي: عند زيادة درجة الحرارة لهذا النوع من التفاعلات فإن الاتزان سوف ينزاح باتجاه اليسار ليتفكك جزء من غاز CO_2 بامتصاصه جزءاً من الزيادة في الحرارة، اما عند تبريد التفاعل فإن الاتزان ينزاح باتجاه اليمين لتكوين غاز CO_2 لبعث كمية من الحرارة تكافئ جزءاً من الحرارة التي خفض إليها التفاعل.

2 - 8 - 4 تأثير إضافة العامل المساعد

عند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل انعكاسي بكميات قليلة نسبياً، فإن ذلك يؤدي إلى تغير في السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان. فعند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل متزن، فإن ذلك لا يؤثر على تراكيز المواد في نظام التفاعل، لأن العامل المساعد يؤثر فقط على طاقة التنشيط، ما يؤثر فقط على السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان، حيث يزيد معدل سرعتي التفاعل الامامي R_f والخلفي R_b بالدرجة نفسها فيتم الوصول الى حالة الاتزان بسرعة عالية في وجود العامل المساعد منها في عدم وجوده. لذا لا تؤثر إضافة العامل المساعد على موضع الاتزان وإنما يسارع للوصول الى هذه الحالة.

2 - 9 العوامل المؤثرة على قيمة ثابت الاتزان

عند ثبوت درجة الحرارة فان التغيير في تراكيز المواد المتفاعلة او الناتجة او عند التغيير في الضغط او الحجم على التفاعلات المتزنة يغير في موضع الاتزان ولكن قيمة النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات عند الاتزان تبقى ثابتة، اي: ان هذه العوامل لا تغير من قيمة ثابت الاتزان. وعليه لا تتغير قيمة ثابت الاتزان الكيميائي K_{eq} الا بتغير درجة الحرارة فقط حيث تزداد K_{eq} عندما ينزاح التفاعل باتجاه اليمين وتقل عندما ينزاح باتجاه اليسار لان K_{eq} يتناسب طردياً مع تراكيز المواد الناتجة وعكسياً مع تراكيز المواد المتفاعلة.

2 - 10 اهمية ثابت الاتزان (K_p ، K_c)

من خلال قيم ثوابت الاتزان يمكن معرفة نواتج التفاعل، فالقيم العالية لثوابت الاتزان تعني نسبة مئوية عالية من النواتج مقارنة بالمواد المتفاعلة. فمثلاً يتفاعل النتروجين والاكسجين اللذان يعتبران المكونان الاساسين للهواء الجوي فيكونا غاز أول او أكسيد النتروجين كما في معادلة التفاعل الاتية:

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

الاتيية:

فلماذا لا يقل تركيزهما في الهواء الجوي. أن ثابت الاتزان للتفاعل يساوي 4×10^{-31} فماذا تعني هذه القيمة بالنسبة لهذا الاتزان، الجواب يعني ان هذه القيمة المنخفضة تدل على ان الاتزان ينزاح باتجاه المتفاعلات أي ان التفاعل يحدث بصعوبة شديدة لذا تبقى نسب الاوكسجين والنتروجين ثابت في الجو.

كما اننا اذا عرفنا ان ΔH للتفاعل تكون موجبة ان اي هذا التفاعل يحتاج الى حرارة لازاحة هذا التفاعل نحو النواتج (طبقاً لقاعدة لو- شاتليه) لذا فان المحافظة على درجة حرارة الارض من الارتفاع (ظاهرة الاحتباس الحراري) والتخلص من سمية غاز NO المتكون حفزت الكيميائيين على تطوير محفزات للتخلص من الغازات السامة مثل NO وكذلك CO او التخلص من زيادة CO₂ الناتجة عن احتراق الوقود الذي يسبب ارتفاع في درجة حرارة الارض.

2 - 11 اهمية قاعدة لو - شاتليه صناعياً

يتم تصنيع حامض الكبريتيك بطريقة التلامس صناعياً والتي تتضمن (1) احتراق الكبريت في الهواء عند $1000^\circ C$ لتكوين غاز SO₂



التهيه !

طريقة التلامس لتحضير حامض الكبريتيك. مر ذكرها في كتاب الصف الثالث متوسط.

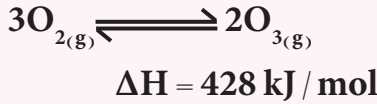
2) تفاعل مزيد من الهواء بوجود خماسي او كسيد الفناديوم V_2O_5 كعامل

مساعد لتكوين ثلاثي او كسيد الكبريت



تمرين 2 - 7

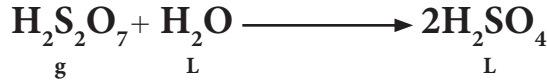
للتفاعل المتزن الاتي :



3) امتصاص SO_3 باضافة حامض الكبريتيك المركز لتكوين حامض الكبريتيك الداخن



4) اضافة الماء لتكوين حامض الكبريتيك بالتركيز المطلوب



ماتأثير كل من العوامل الآتية على حالة

الاتزان وثابت الاتزان؟

1) زيادة الضغط على التفاعل وذلك

بانقاص حجم الإناء.

2) زيادة الضغط بإضافة مزيد من O_2 إلى

النظام.

3) خفض درجة الحرارة.

4) إضافة عامل مساعد.

نلاحظ ان الخطوة الثانية هي تفاعل انعكاسي ولكي تعطي مزيد من الانتاج

اي ازالة التفاعل على الاتجاه نحو اليمين حسب قاعدة لو شاتليه يجب

1) ادخال كميات هائلة من الهواء.

2) ازالة SO_3 المتكون.

3) تبريد التفاعل.

4) زيادة الضغط.

حيث ان ادخال كمية هائلة من الهواء طبقاً لقاعدة لو شاتليه فأن زيادة

تراكيز المواد المتفاعلة يؤدي الى ازالة الاتزان نحو اليمين اي زيادة تركيز

SO_3 . اما ازالة SO_3 المتكون فلا يمكن استخدام الماء مباشرة لامتناس

SO_3 حيث عند خلطهما يتكون ضباب من حامض H_2SO_4 لا يمكن تكثيفه

وتحويله الى سائل بسهولة كما ان الحامض الداخن المتكون يعتبر مصدراً

خطيراً للتلوث لذا يضاف حامض الكبريتيك ثم الماء. ولان التفاعل هذا

باعث للحرارة فيجب تبريد التفاعل للحصول على مزيد من المنتج ولكن

العامل المساعد لا يمكن الاستفادة منه اذا كانت درجات الحرارة منخفضة

فيجب ان لا تقل عن $400^\circ C$ فتتم عملية التبريد بعملية ثلاثية أو رباعية

المراحل حيث بعد كل خطوة باعثة للحرارة يتم تبريد مخلوط الغاز مرة بعد

اخرى الى درجة $400^\circ C$ قبل مروره على خماسي او كسيد الفناديوم. اما

الحرارة المتولدة نتيجة احتراق الكبريت ($1000^\circ C$) أمكن استخدامها

كمصدر للطاقة في اغراض كيميائية أخرى كما انه يجب استخدام ضغوط

عالية طبقاً لقاعدة لو- شاتليه لازاحة التفاعل نحو اليمين (المولات الاقل)

ولكن الضغوط العالية غير مجدية اقتصادياً ، هنا بطريقة التلامس يتم رفع

الضغط الى الحد الذي يكفي لصنع الغازات حول محطة الانتاج.

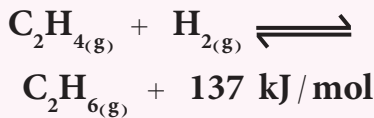
تمرين 2 - 8

يصل مزيج الغازات C_2H_4 و H_2 و

C_2H_6 الموضوع في وعاء مغلق عند

$25^\circ C$ الى حالة الاتزان كما في التفاعل

الاتي :



صف عدد من الاجراءات التي تؤدي الى

رفع كمية C_2H_6 الناتجة من هذا التفاعل.

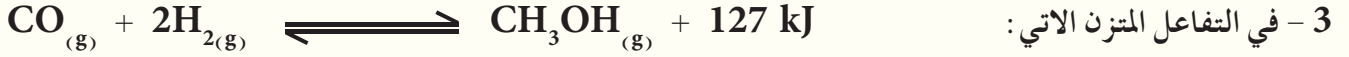
اسئلة الفصل الثاني

1-2 املأ الفراغات في الجمل التالية بما يناسبها :



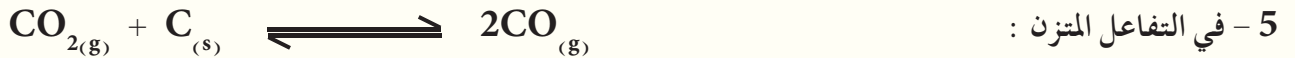
فأن خفض درجة الحرارة يؤدي الى زيادة تراكيز المواد _____ .

2 - اذا كانت قيمة ثابت الاتزان K_c لنظام متزن عند 500°C تساوي 2×10^{-15} وقيمته عند 200°C تساوي 4×10^{-12} فإن ذلك يدل على ان التفاعل _____ للحرارة.

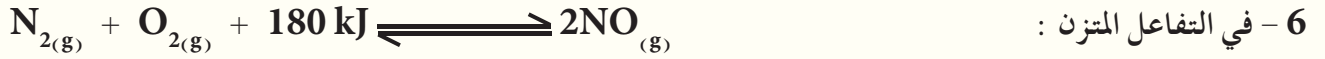


عندما يضاف الهيدروجين الى هذا النظام المتزن فإن حرارة التفاعل _____ .

4 - في التفاعلات الانعكاسية الباعثة للحرارة يزاح موضع الاتزان نحو تكوين المواد المتفاعلة في التفاعل عند _____ درجة الحرارة.



فإن _____ الضغط يزيد من استهلاك غاز CO_2 .

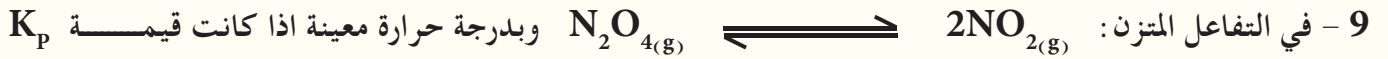


فإن رفع درجة الحرارة لإناء التفاعل يعمل على _____ قيمة K_c للتفاعل .

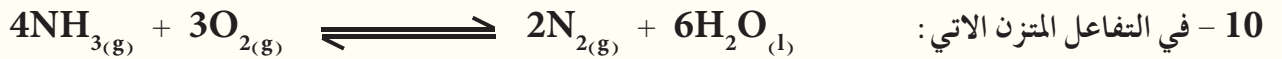
7- التغيير ب_____ لا يؤثر على حالة الاتزان للتفاعل المتزن الأتي :



يمكن زيادة تركيز HCl الناتج عند _____ الحرارة للتفاعل .



للتفاعل = 3 والضغط الجزئي لغاز NO_2 يساوي 3 atm فإن الضغط الجزئي لغاز N_2O_4 يساوي _____



بدرجة حرارة معينة وجد K_c للتفاعل = 1×10^{28} فهذا يدل على أن موضع الاتزان يقع في اتجاه تكوين _____ .

11 - عند زيادة الضغط الكلي على حالة اتزان لتفاعل فيه عدد المولات للغازات المتفاعلة اصغر من عدد مولات الغازات

الناتجة فإن موضع الاتزان ينحرف باتجاه _____ .

12 - العلاقة بين ثابت الاتزان K_c وتراكيز النواتج علاقة _____ .

13 - تفاعل متزن ثابت اتزانه $K_c = 4$ فعند سحب النواتج من خليط الاتزان فإن ثابت الاتزان _____ .

14 - يترجح التفاعل _____ لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل .

15 - في التفاعلات الماصة للحرارة والتي هي في حالة اتزان ديناميكي تزداد تراكيز المواد الناتجة عند _____ درجة الحرارة.

2-2 اختر الجواب الصحيح :

1 - التفاعل المتزن : $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{CaO}_{(s)}$ يتم في وعاء مغلق فأن كمية CaCO_3 تزداد عندما :

- أ- تزال كمية من غاز CO_2 من التفاعل عند الاتزان .
- ب- يزداد الضغط الكلي .
- ج- تضاف كمية من CaO الى خليط الاتزان .
- د- كل الاجابات السابقة خاطئة .

2 - التفاعل المتزن : $\text{I}_{2(g)} + \text{F}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{IF}_{(g)}$ ثابت الاتزان K_c يساوي 1×10^6 بدرجة حرارة 200K فاذا كان الضغط الجزئي عند الاتزان 0.2 atm لغاز IF و $4 \times 10^{-3} \text{ atm}$ لغاز F_2 فأن الضغط الجزئي

لغاز I_2 يساوي :

أ- $5 \times 10^4 \text{ atm}$

ب- $1 \times 10^{-5} \text{ atm}$

ج- $1 \times 10^5 \text{ atm}$

د- كل الاجابات السابقة خاطئة .

3-2 علل ما يأتي :

- 1 - في التفاعل الافتراضي المتزن : طاقة + $\text{B}_{(g)} \rightleftharpoons \text{A}_{(g)}$ لا تتغير حرارة اناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي .
- 2 - قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جداً .
- 3 - يُعدُّ التفاعل باعثاً للحرارة اذا أنخفضت قيمة K_c للتفاعل عند زيادة درجة حرارة التفاعل .
- 4 - قيمة K_c تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة للحرارة .
- 5 - تتوقف بعض التفاعلات تماماً بينما تظهر تفاعلات اخرى وكأنها متوقفة .

4-2 عرف ما يأتي : 1 - قانون فعل الكتلة 2 - حالة الاتزان الكيميائي 3 - قاعدة لوشاتليه

5-2 للتفاعل المتزن الغازي الباعث للحرارة $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ كيف تتغير حالة الاتزان وثابت الاتزان ولماذا؟

- 1 (عند زيادة الضغط المسلط على التفاعل المتزن .
- 2 (رفع درجة حرارة اناء التفاعل .
- 3 (سحب غاز N_2O_4 المتكون عند الاتزان .

6-2 التفاعل الغازي المتزن الاتي : $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ انثالي التفاعل تساوي

92.5 kJ/mole ماتأثير كل من العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان :

1 - خفض درجة الحرارة .

2 - اضافة زيادة من Cl_2 الى خليط الاتزان .

3 - سحب PCl_3 من خليط الاتزان .

4 - زيادة الضغط على خليط الاتزان .

5 - اضافة عامل مساعد .

7-2 التفاعل المتزن الاتي : $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ انثاليبي التفاعل تساوي -198.2 kJ . ماذا يحدث لتراكيز SO_2 و O_2 و SO_3 عند الاتزان بعد .

1 - زيادة درجة حرارة التفاعل .

2 - تقليل الضغط المسلط على التفاعل .

3 - زيادة تركيز SO_2 في خليط الاتزان .

4 - اضافة عامل مساعد .

8-2 للتفاعل المتزن الغازي الباعث للحرارة $2PbS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2PbO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$ عند الاتزان وقيمة ثابت الاتزان . تأثير كل من العوامل الاتية على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان .

1 (خفض الضغط المسلط على التفاعل .

2 (تبريد اناء التفاعل .

9-2 عند تسخين غاز $NOCl$ النقي الى درجة معينة في اناء مغلق حجمه لتر يتحلل حسب المعادلة : $2NOCl_{(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغط الكلي لمزيج الاتزان يساوي 1 atm والضغط الجزئي لغاز $NOCl$ يساوي 0.4 atm أحسب :

1 - الضغوط الجزئية لكل من غازي NO و Cl_2 عند الاتزان .

2 - ثابت الاتزان K_p للتفاعل عند نفس درجة الحرارة .

10-2 التفاعل التالي يجري بدون عامل مساعد : $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغوط الجزئية $P_{NO_2} = 1.6 \text{ atm}$ و $P_{N_2O_4} = 0.4 \text{ atm}$ عند درجة حرارة $100^\circ C$ أحسب :
1 - K_p للتفاعل
2 - ماذا يحدث للضغوط الجزئية للغازات في خليط الاتزان بعد اضافة العامل المساعد .

11-2 للتفاعل المتزن : $A_{(g)} \rightleftharpoons 2B_{(g)}$ كانت تراكيز الاتزان للمواد كما في تجارب الجدول التالي .

احسب K_c للتفاعل بدرجات الحرارة المختلفة ثم بين هل التفاعل ماص ام باعش للحرارة

درجة الحرارة / $^\circ C$	B / (mole/L)	A / (mole/L)	
200	0.8	0.01	1
300	0.7	0.1	2

12-2 في التفاعل الافتراضي الغازي $2A + B \rightleftharpoons 3C$ وفي اناء حجمه لتر واحد وضع 3mole من B مع مولات مختلفة من A , C وعند وصول التفاعل حالة الاتزان وجد ان اناء التفاعل يحتوي على 6mole من C وكذلك 6mole من A . ما عدد مولات كل من A , C قبل بدء التفاعل علماً بأن K_c للتفاعل = 1.5

13-2 للتفاعل المتزن: $A_{2(g)} \rightleftharpoons 2A_{(g)}$ وجد انه عند وضع مول من A_2 في اناء التفاعل حجمه لتر واحد عند (STP) يصل التفاعل حالة الاتزان فوجد انه يتحلل 1% من A_2 . ماقيمة K_c للتفاعل؟ وما تركيز A الذي يكون في حالة اتزان مع $0.01 M$ من A_2 وعند ظروف التفاعل نفسها؟

14-2 للتفاعل المتزن: $Ni_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + CO_{2(g)}$ بدرجة حرارة $727^\circ C$ وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان ضغط غاز CO في الفرن يساوي 304 Torr والضغط الكلي يساوي 1atm ما ثابت الاتزان K_p للتفاعل . (معلومة : $1 atm = 760 Torr$) .

15-2 في التفاعل المتزن الغازي: $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons PCl_{5(g)}$ وجد أنه ضغط PCl_3 الجزئي في الاناء المغلق ضعف ضغط Cl_2 الجزئي وعند وصول التفاعل الى موضع الاتزان بدرجة حرارة معينة وجد ان ضغط Cl_2 يساوي 1atm فاذا علمت ان K_p للتفاعل يساوي 1/2 فما ضغطا غازي PCl_3 و Cl_2 في بداية التفاعل .

16-2 صنف اربع اجراءات تؤدي لرفع المنتج للتفاعل الغازي المتزن الباعث للحرارة:

17-2 للتفاعل المتزن: $CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ وفي اناء حجمه لتر واحد تم خلط مولات متساوية من H_2 و CO_2 وبدرجة حرارة 2000K وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان عدد المولات الكلية لخليط الغازات عند الاتزان تساوي 3 mole . ما تراكيز خليط الاتزان علماً بان ثابت الاتزان K_c يساوي 4 ؟

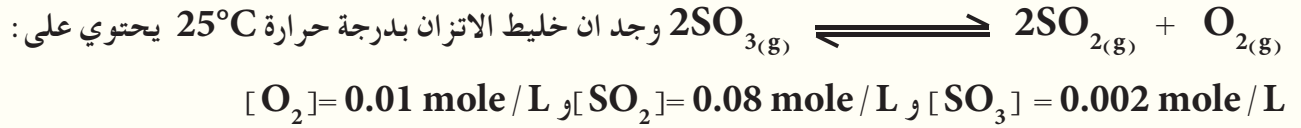
18-2 وضع 4g من غاز HF في وعاء مغلق حجمه 2 L عند درجة حرارة $27^\circ C$ وترك في الوعاء المغلق يتفكك حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادلة الآتية $2HF_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + F_{2(g)}$ فاذا كان k_p للتفاعل يساوي 1.21 . احسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علماً بان الكتلة المولية للغاز تساوي 20 g/mole .

19-2 اذا كانت درجة تفكك مول واحد N_2O_4 الى NO_2 هي 20% عند درجة حرارة $27^\circ C$ و ضغط 1atm وفي اناء حجمه لتر واحد . احسب قيمة k_c للتفاعل . (معلومة : درجة التفكك تساوي الجزء الى الكل مضروباً بـ 100) .

20-2 في اناء مغلق حجمه لتر واحد أجري التفاعل الآتي: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} 2HI_{(g)}$ عند $600^\circ C$ كان ثابت سرعة التفاعل الأمامي $k_f = 0.6$ وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0.01 وأن ثابت الاتزان للتفاعل بدرجة 872K يساوي 59 ، بين هل التفاعل باعث او ماص للحرارة ثم بين كيف يتأثر عدد مولات HI عند الاتزان بما يلي من إجراءات:

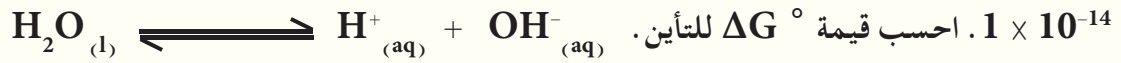
- أ) إضافة مزيد من H_2 .
 ب) انخفاض درجة الحرارة .
 ج) إزاحة بعض من I_2 .

21-2) للتفاعل المتزن الآتي:



وعند تبريد التفاعل الى $10^\circ C$ وجد ان K_c للتفاعل يساوي 4 بين هل التفاعل باعث ام ماص للحرارة .

22-2) اذا علمت ان ثابت التأيين الذاتي للماء عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط 1 atm تساوي



ج : 79881 J / mol

Ionic Equilibrium

3



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يميز بين المواد الالكتروليزية وغير الالكتروليزية .
- يميز بين الالكتروليات القوية والالكتروليات الضعيفة .
- يكون قادراً على حساب K_e للالكتروليات الضعيفة
- يفهم عملية التآين الذاتي للماء والسلوك الامفوتيري له .
- يستطيع حساب قيمة الدالة الحامضية للمحاليل المائية .
- يتعرف الى الاملاح وانواعها .
- يفهم تأثير الايون المشترك وكيفية الافادة منه في تحضير محاليل البفر .
- يميز بين الاملاح تامة الذوبان والشحيحة الذوبان والعوامل المؤثرة على ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان .

1-3 مقدمة

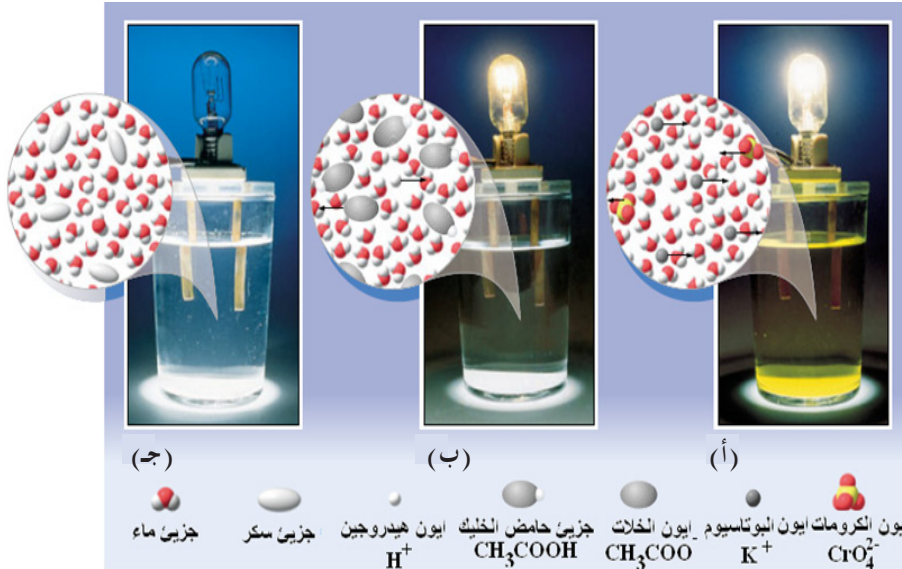
المحاليل مهمة جدا في الكيمياء وتحدث التفاعلات الكيميائية في الغالب في المحاليل. يستعمل الماء و المذيبات العضوية بشكل واسع لتحضير محاليل المواد، وفي هذا الفصل سنركز على خواص المادة المذابة في الماء (المحاليل المائية) فقط. يعتمد سلوك الاصناف المتكونة في المحلول نتيجة لذوبان اي مادة في الماء على طبيعة المواد نفسها وعلى طبيعة الوسط الذي يحتويها، ولذا فمن الضروري فهم المبادئ التي تحكم سلوك هذه المواد في المحاليل.

هل تعلم

ان مواد مثل كلوريد الصوديوم او كرومات البوتاسيوم والتي تسلك سلوك الكتروليتات عند ذوبانها في الماء، قد لاتسلك نفس السلوك عند ذوبانها في مذيبات اخرى مثل الايثرا او الهكسان.

2-3 المواد الالكتروليتية و المواد غير الالكتروليتية

يعرف المحلول المائي، كما هو معلوم، على انه مزيج متجانس ناتج من ذوبان مادة (المذاب Solute) في الماء (المذيب Solvent). ويمكن تقسيم المواد الى صنفين رئيسيين بحسب قابلية محاليلها المائية على نقل التيار الكهربائي. يتضمن الصنف الاول المواد التي تكون محاليلها القابلة على توصيل التيار الكهربائي ويصطلح على تسميتها بالالكتروليتات (Electrolytes) التي قد تكون قوية مثل كلوريد الصوديوم او ضعيفة مثل حامض الخليك [الشكل (1-3)]، اما الصنف الثاني فيشمل المواد التي تكون محاليلها المائية غير موصلة وتدعى بالمواد غير الالكتروليتية (None-electrolytes) مثل السكر (السكروز)، واطافة الى ذلك لا يقتصر السلوك الالكتروليتي للمواد على محاليلها فقط بل يتعدى ذلك الى منصهرات الاملاح ايضا.



الشكل 1-3

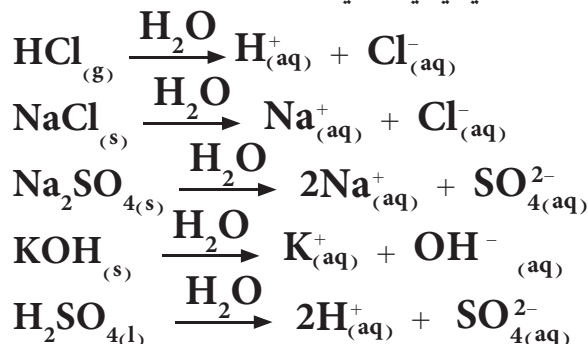
تجربة لظهور تأثير وجود ايونات في محلول. قطبين من النحاس مغمورين في سائل داخل بيكر يحوي: (أ) محلول مائي لكرومات البوتاسيوم (الكتروليت قوي المحلول يحوي عدد كبير من الايونات لذلك يضاء المصباح بشكل متوهج)، (ب) محلول مائي لحامض الخليك (الكتروليت ضعيف المحلول يحوي عدد صغير من الايونات لذلك يضاء المصباح بشكل خافت)، (ج) ماء مقطر مذاب فيه سكر (مادة غير الكتروليتية، لا يضاء المصباح).

3-3 الالكتروليتات

عند ذوبان جميع المركبات الأيونية والمركبات المستقطبة (غير الأيونية) في الماء فانها تنتج ايونات، وهي بذلك تعد الكتروليتات. ويمكن لهذه الالكتروليتات ان تكون املاحاً، او حوامض او قواعد، يمكن تصنيف الالكتروليتات حسب قابليتها لنقل التيار الكهربائي الى صنفين هما:

3-3-1 الالكتروليتات القوية

ينتج عن ذوبان هذه الالكتروليتات في الماء محاليل عالية التوصيل للكهربائية، وذلك بسبب تفككها التام في محاليلها المائية الى ايونات. ويمكن تمثيل عملية تفكك هذا النوع من المواد (الالكتروليتات القوية) في الماء لتكوين محاليل الكتروليتية بالمعادلات الكيميائية الاتية:



وبشكل عام، هناك ثلاث فئات من المواد الالكتروليتية القوية هي: (1) الحوامض القوية، (2) القواعد القوية، (3) معظم الاملاح الذائبة في الماء، حيث تكون هذه المواد متأينة بشكل تام او شبه تام في محاليلها المائية المخففة، لذلك تعد من الالكتروليتات القوية، يوضح الجدول (3-1) امثلة لبعض المواد الالكتروليتية وغير الالكتروليتية.

تحتسب تراكيز الايونات في محاليل الالكتروليتات القوية مباشرة من تراكيز الالكتروليتات القوية نفسها كما هو موضح في المثال الاتي:

تمرين 3-1

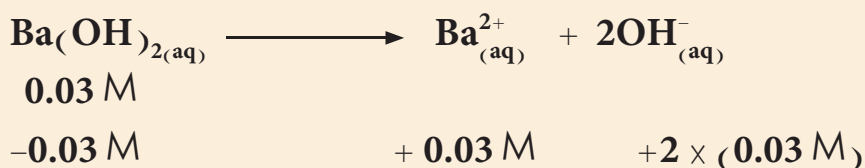
احسب تراكيز الاصناف الايونية في محاليل المركبات (إلكتروليتات قوية) التالية حسب التراكيز المشار اليها.
(أ) 0.2 M HBr ، (ب) 0.05 M KOH ، (ج) 0.1 M CaCl_2 .

مثال 3-1

احسب التراكيز المولارية لايون Ba^{2+} و ايون OH^- في محلول 0.03 M من هيدروكسيد الباريوم.

الحل:

تكتب المعادلة الكيميائية لتفكك القاعدة القوية $\text{Ba}(\text{OH})_2$



(التركيز الابتدائي)

(التغير في التركيز)

(التركيز النهائي)

0

0.03 M

0.06 M

وهذا يعني ان تركيز ايون الباريوم في المحلول $[\text{Ba}^{2+}]$ يساوي 0.03 M و تركيز ايون الهيدروكسيد $[\text{OH}^-]$ يساوي 0.06 M .

بعض الامثلة لالكتروليتات قوية واخرى ضعيفة ولمواد غير الكتروليتية.

ينتج عن ذوبان هذه الالكتروليتات في الماء محاليل ضعيفة التوصيل للكهربائية، لكونها تتأين بشكل جزئي (محدود) في محاليلها المائية. ويمكن تمثيل عملية تفكك هذا النوع من المواد (الكتروليتات ضعيفة) في الماء لتكوين محاليل الكتروليتية بالمعادلات الكيميائية الاتية:



تمثل المعادلات اعلاه ذوبان هذه المواد في الماء ووصول المحلول المائي الناتج في كل منها الى حالة اتزان ايوني بين مكوناته (بين الاصناف على طرفي المعادلة) ويوصف التفاعل الكيميائي الذي يمثل كل عملية بأنه تفاعل انعكاسي (Reversible reaction) يعبر عن حالة الاتزان الايوني (مثل ما هو الحال بالنسبة الى الاتزان الكيميائي) بدلالة ثابت الاتزان. ويمكن كتابة معادلة عامة للتعبير عن قيمة ثابت التفكك

للحامض الضعيف (HA) على وفق مايلي على اعتبار ان تركيز الماء ثابتا



وبذلك يمكن التعبير عن ثابت الاتزان لعملية تفكك حامض ضعيف في محلوله المائي كالاتي:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

كما يمكن التعبير عن الاتزان الايوني لتفكك القاعدة الضعيفة B في محلولها المائي كما يأتي:



وبذلك يمكن التعبير عن ثابت الاتزان لعملية تفكك قاعدة ضعيفة في محلولها المائي كالاتي:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

الالكتروليتات القوية

حوامض قوي

HCl	الهيدروكلوريك
HNO ₃	النتريك
HClO ₄	البيروكلوريك
H ₂ SO ₄	الكبريتيك

قواعد قوية

NaOH	هيدروكسيد الصوديوم
KOH	هيدروكسيد البوتاسيوم
Ca(OH) ₂	هيدروكسيد الكالسيوم

املاح تامة الذوبان

NaCl	كلوريد الصوديوم
KNO ₃	نترات البوتاسيوم
K ₂ SO ₄	كبريتات البوتاسيوم

الالكتروليتات الضعيفة

حوامض ضعيفة

HF	الهيدروفلوريك
HCN	الهيدروسيانيك
H ₂ CO ₃	الكاربونيك
HCOOH	الفورميك

قواعد ضعيفة

NH ₃	الامونيا
CH ₃ NH ₂	مثيل امين

املاح شحيحة الذوبان

AgCl	كلوريد الفضة
CaF ₂	فلوريد الكالسيوم

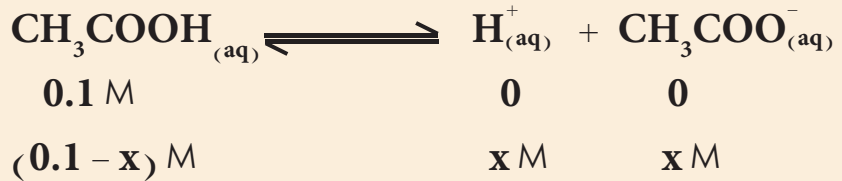
مواد غير الكتروليتية

CH ₃ OH	كحول الميثيل
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	سكروز
CH ₃ COOCH ₃	خلات الميثيل

احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي $H^+_{(aq)}$ في $0.1 M$ محلول مائي لحمض الخليك اذا علمت ان ثابت تفكك حامض الخليك 1.8×10^{-5} .

الحل:

تكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لعملية تفكك الحامض:



تمرين 2-3

والملاحظ هو انه قد افترض ان مقدار ما تفكك من الحامض الضعيف هو $(x \text{ mole/L})$ ، وحسب منطوق المعادلة الكيميائية الموزونة والتي تخضع لقوانين الاتحاد الكيميائي، فان تفكك $(x \text{ mole})$ من حامض الخليك ينتج $(x \text{ mole})$ من ايونات الهيدروجين المائية ونفس الكمية من ايونات الخلات المائية. يعوض بعد ذلك عن قيم التراكيز عند حالة الاتزان في العلاقة الرياضية المعبرة عن قيمة ثابت تفكك الحامض الضعيف وكما يأتي:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.1 - x)}$$

وباعادة ترتيب الحدود في المعادلة اعلاه نحصل على:

$$x^2 = (1.8 \times 10^{-6}) - (1.8 \times 10^{-5} x)$$

وهذه معادلة جبرية من الدرجة الثانية يتطلب حلها استعمال القانون العام (الدستور)، الا انه في هذا المثال يمكننا استعمال طريقة تقريبية وذلك لان قيمة K_a للحامض في هذا المثال صغيرة جدا وبالتالي يكون مقدار ما يتفكك من الحامض (x) صغير جدا مقارنة بالتركيز الابتدائي للحامض، وبمعنى اخر يمكننا ان نكتب:

$$(0.1 - x) \text{ mol/L} \approx 0.1 \text{ mol/L}$$

وباستعمال هذا التقريب في معادلة ثابت التفكك نحصل على:

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{0.1}$$

$$x^2 = (0.1) \times (1.8 \times 10^{-5}) = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

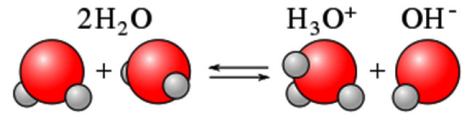
احسب تركيز OH^- للمحلول المائي للانيلين C_6H_7N ($K_b = 3.8 \times 10^{-10}$) الذي تركيزه يساوي $0.1 M$.
ج: 6.2×10^{-6}

3-4 التاين الذاتي للماء Self-Ionization of Water

إن التاين الذاتي للماء (و يعرف أيضا بالتاين التلقائي للماء **Autoionization of water**) هو تفاعل كيميائي يتم فيه انتقال بروتون من جزيء الى جزيء اخر للماء لتكوين ايون الهيدرونيوم H_3O^+ وايون الهيدروكسيد OH^- ، ويمكن ان تحدث عملية التاين الذاتي للماء في الماء النقي او في المحاليل المائية لمواد اخرى. تعدُّ عملية التاين الذاتي للماء عملية برتنة ذاتية (انتقال بروتون بشكل تلقائي) وهي المسؤولة عن الصفة الامفوتيرية للماء. لقد اظهرت القياسات العملية الدقيقة لقابلية الماء على التوصيل الكهربائي، ان الماء النقي يعاني من عملية تاين الى مدى بسيط.



او بشكل ابسط :



ويمكن وصف عملية الاتزان من خلال ثابت يدعى الحاصل الايوني للماء ويعبر عنه عادة بالرمز K_w .

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \text{أو} \quad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

يصاحب تكوين أيون الهيدرونيوم H_3O^+ ، أو بشكل ابسط أيون الهيدروجين H^+ ، دائما تكون ايون الهيدروكسيد OH^- لذلك يكون تركيز ايون الهيدروجين في الماء المقطر (النقي) دائما مساو لتركيز ايون الهيدروكسيد، وقد اثبتت القياسات الدقيقة التي اجريت على الماء النقي عند $25^\circ C$ ان:

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

ويمكن استخدام هذه القيم المقاسة تجريبيا لحساب قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء K_w كما يلي عند درجة حرارة $25^\circ C$:

$$K_w = [H^+][OH^-] = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

وعلى الرغم من ان هذه العلاقة قد وضعت وحسبت قيمة K_w للماء النقي، فانه يمكن استخدامها وبشكل صحيح للمحاليل المائية المخففة عند درجة حرارة $25^\circ C$.

ان الماء النقي هو وسط متعادل (اي انه ليس حامضيا ولا قاعديا)، لذلك ففيه، وكذلك في اي محلول متعادل اخر، يكون تركيز ايونات الهيدروجين المائية مساويا لتركيز ايونات الهيدروكسيد المائية (اي ان $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$)، اما اذا اضفنا حامضا للماء النقي فان ذلك يؤدي الى زيادة تركيز ايونات الهيدروجين المائية ويقلل (حسب قاعدة لو شاتليه) من تركيز ايونات الهيدروكسيد المائية حسب عملية الاتزان التي تمثل تفكك الماء:

ان المحافظة على عملية الاتزان تعني بقاء قيمة الحاصل الايوني للماء K_w كمية ثابتة دوماً (1.0×10^{-14})، ولذلك فان اي زيادة في تركيز H^+ يجب ان تقود الى انخفاض في تركيز OH^- والعكس صحيح. وبالاسلوب نفسه، يمكننا ان نتوصل الى ان اضافة قاعدة الى الماء (او اي محلول متعادل) تزيد من تركيز ايونات OH^- فيه ويؤدي ذلك الى نقصان تركيز ايونات H^+ . وبصورة عامة، تكون تراكيز ايونات H^+ و OH^- في المحاليل كالآتي:

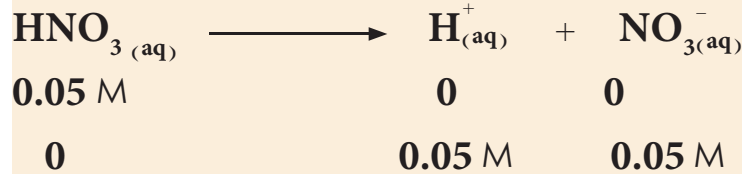
الخلول	الحالة العامة	عند $25^\circ C$
حامضي	$[H^+] > [OH^-]$	$[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} M, [OH^-] < 1.0 \times 10^{-7} M$
متعادل	$[H^+] = [OH^-]$	$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M, [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$
قاعدي	$[H^+] < [OH^-]$	$[H^+] < 1.0 \times 10^{-7} M, [OH^-] > 1.0 \times 10^{-7} M$

مثال 3-3

احسب تراكيز ايونات H^+ و OH^- في $0.05 M$ من محلول حامض النتريك (HNO_3).

الحل:

تكتب معادلة تايين حامض النتريك (حامض قوي).



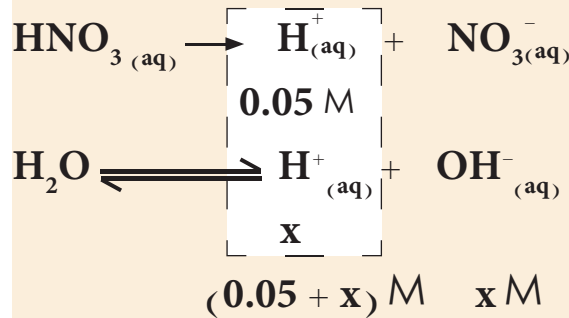
$$[H^+] = [NO_3^-] = 0.05 \text{ mol/L}$$

تمرين 3-3
احسب تركيز ايونات الهيدروجين المائية في محلول يحتوي على ايونات الهيدروكسيد المائية بتراكيز:
(أ) $0.01 M$ و (ب) $2.0 \times 10^{-9} M$.

ج : أ- $1 \times 10^{-12} M$

ب- $5 \times 10^{-6} M$

يمكن الان حساب قيمة $[OH^-]$ من المعادلة الخاصة بالتايين التلقائي للماء وقيمة K_w .



$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-] = (0.05 + x)(x)$$

ولمعرفة المسبقة بأن قيمة x (تركيز H^+ الناتج من تفكك الماء) هي صغيرة جداً بالمقارنة مع تركيز H^+ الناتج من التفكك الكلي للحامض القوي HNO_3 ، لذلك يمكننا التقريب بوصف أن القيمة $(x + 0.05)$ تساوي 0.05 . وبتعويض هذا التقريب في المعادلة وحلها ينتج:

$$1.0 \times 10^{-14} = (0.05) (x)$$

$$x = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.05} = 2.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L} = 2.0 \times 10^{-13} \text{ M}$$

وهذا يمثل تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول، والنتيجة تؤكد صحة التقريب الذي اعتمدهنا في حل المسألة حيث إن قيمة x (تركيز أيون OH^-) اصغر بكثير من 0.05.

التعبئة!

تُهمل دائما تراكيز $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ الناتجة من تفكك جزيء الماء عند وجود حامض قوي او قاعدة قوية فيه .

5-3 الاس الهيدروجيني pH - The hydrogen-ion Exponent

يكون عادة التعامل مع التراكيز الصغيرة جدا (المعبر عنها بدلالة المولارية) لايونات H^+ و ايونات OH^- والمختلفة في قيمها بشكل كبير جدا صعبا ومرهقا، ولذلك فقد اقترح العالم سورنسن (Sorensen) في العام 1909 استعمال الاس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) pH للتعبير عن حامضية المحلول للتعامل مع هذه الحالات، فيكون التركيز معرّفًا حسب العلاقة الآتية:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

أو ان

ومن فوائد هذه الطريقة انه يمكن التعبير عن حامضية وقاعدية المحاليل عند معرفة التراكيز المولارية لايونات H^+ و OH^- بمجموعة من الارقام الموجبة بين 0 و 14 . ويمكن التعبير عن تركيز ايونات الهيدروكسيد بنفس الطريقة:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

او ان

تمرين 3-4

احسب قيم الدالة الحامضية (pH) للمحاليل الآتية: (أ) $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ حامض الهيدروكلوريك، (ب) 0.03 M حامض الكبريتيك.

ج : أ - 3.22

ب - 1.22

مثال 3-4

احسب قيمة pH محلول يكون فيه تركيز أيونات H^+ يساوي 0.05 mol/L .

الحل:

للحصول على قيمة pH المحلول يتوجب حساب قيمة سالبة لوغاريتم تركيز أيون $[\text{H}^+]$ المذكور في المثال وكما يأتي:

$$[\text{H}^+] = 0.05 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0.05 = 1.3$$

إذا كانت قيمة pH لمحلول تساوي 3.301، فكم يكون تركيز H^+ فيه؟

الحل:

من التعريف، $pH = -\log[H^+]$. يعوض عن قيمة pH وتحل المعادلة لإيجاد $[H^+]$.

$$pH = -\log[H^+]$$

$$3.301 = -\log[H^+]$$

وبأخذ مقلوب اللوغارتم لطرفي العلاقة ينتج:

$$[H^+] = 10^{-3.301} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

ويمكن بسهولة اشتقاق علاقة تربط بين قيمتي pH و pOH لأي محلول مخفف عند درجة 25°C كالآتي:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

بأخذ لوغارتم طرفي هذه المعادلة ينتج

$$\log[H^+] + \log[OH^-] = \log(1.0 \times 10^{-14})$$

وبضرب طرفي المعادلة بالمقدار (1-) ينتج

$$(-\log[H^+]) + (-\log[OH^-]) = -\log(1.0 \times 10^{-14})$$

$$pH + pOH = 14$$

تبين هذه العلاقة أن قيمتي pH و pOH لخلول تكون كلتاهما موجبة

إذا كانتا أقل من 14، أما في حال كون احدهما أكبر من 14 فعندها ستكون

قيمة الأخرى سالبة. وبصورة عامة تكون قيم pH و pOH في الخليل

المخففة عند درجة 25°C كالآتي:

النتيجة!

يستخدم في الوقت الحاضر مصطلح "p" للتعبير عن تراكيز الأيونات الأخرى (غير H^+ و OH^-)، و بشكل عام يقصد عند إضافة الحرف الصغير "p" قبل الرمز، سالب لوغارتم ذلك الرمز (و يدعى بدالة P). وعلى هذا الأساس فإن الـ pH هو سالب لوغارتم تركيز H^+ و pOH هو سالب لوغارتم تركيز OH^- و pK هو سالب لوغارتم ثابت التفكك K. ومن الملائم هنا وصف ثابت الحاصل الأيوني للماء بدلالة $pK_w = -\log K_w$.

تمرين 3-5

إذا علمت أن pH لمحلول حامض النتريك

يساوي 3.3، ماهي مولارية الخلول؟

$$\text{ج: } 4.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

تمرين 3-6

أكمل الجدول الآتي. هل وجدت علاقة

واضحة بين قيم pH و pOH لكل

محلول؟ ماهي؟

الخلول	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.15 M HI				
0.06 M RbOH				
0.02 M $Ba(OH)_2$				
0.0003 M $HClO_4$				

المحلول

الحالة العامة

عند 25°C

حامضي

$$pH < pOH$$

$$pH < 7 < pOH$$

متعادل

$$pH = pOH$$

$$pH = 7 = pOH$$

قاعدي

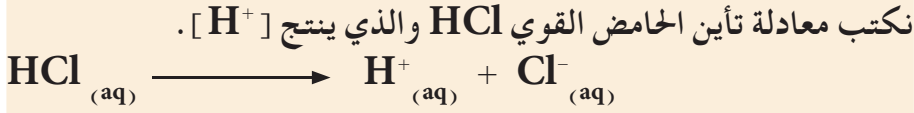
$$pH > pOH$$

$$pH > 7 > pOH$$

مثال 3-6

احسب $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH لمخلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز $0.015 M$.

الحل:



ولكون حامض الهيدروكلوريك حامضاً قوياً فإنه يتفكك بشكل تام، وهذا يعني أن:

$$[H^+] = 0.015 \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0.015) = -(-1.82) = 1.82$$

وكما هو معلوم ان $pH + pOH = 14$ لذلك:

$$pOH = 14.00 - 1.82 = 12.18$$

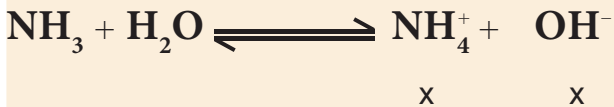
ولكون $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ ، لذا يمكن حساب قيمة $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.015} = 6.7 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

مثال 3-7

احسب pH لمخلول الامونيا بتركيز $0.18 M$ علماً ان ثابت تأينها يساوي 1.8×10^{-5} .

الحل:



$$[K_b] = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0.18}$$

$$[OH^-] = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$= -\log 1.8 \times 10^{-3} = 2.74$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$= 14 - 2.74 = 11.26$$

جدول 3-2

مديات ال pH لعدد من المواد المعروفة

المادة	مدى ال pH
محتوى معدة الانسان	1.6-3.0
المشروبات الغازية	2.0-4.0
الليمون الحامض	2.2-2.4
الخل	2.4-3.4
الطماطم	4.0-4.4
ادرار الانسان	4.8-8.4
حليب الابقار	6.3-6.6
لعاب الانسان	6.5-7.5
بلازما دم الانسان	7.3-7.5
بياض البيض	7.6-8.0
مضاد الحموضة	10.5
محلول الامونيا المخفف	11-12



الشكل 3-2

تقاس قيمة ال pH للمشروبات الغازية بجهاز مقياس pH . تكون الكثير من هذه المشروبات ذات فعل حامضي بسبب غاز CO_2 المذاب وبسبب مكوناتها الاخرى.

تمرين 3-7

احسب قيم $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH للمحلول المائي لـ $Ca(OH)_2$ تركيزه $0.015 M$. هل المحلول حامضي أم قاعدي؟ لماذا؟

3-6 التحلل المائي للاملاح

التحلل المائي على أنه تفاعل المادة مع الماء حيث تتضمن بعض تفاعلات التحلل المائي التفاعل مع أيونات H^+ أو OH^- .

وكمثال على ذلك تفاعل ايون الخلات CH_3COO^- مع الماء:



وينطبق الشيء نفسه على تفاعل الجذر الموجب (الحامض القرين) للقاعدة الضعيفة مع جزيء الماء ويكون المحلول الناتج عن ذلك حامضياً.



اما عند التعامل مع المحاليل المائية المخففة للاملاح فان ذلك يتطلب تصنيف الاملاح الى عدة انواع منها:

3-6-1 املاح لقواعد قوية وحوامض قوية

يمكن وصف هذه الاملاح بانها تتكون من الايون الموجب للقاعدة القوية والايون السالب للحامض القوي. وهذا النوع من الاملاح يعطي محاليل متعادلة وذلك لان ليس لايوناتها الموجبة ولا لايوناتها السالبة القابلية على التفاعل بشكل ملحوظ مع جزيئات الماء. وجعل الاتزان الموجود بين ايونات H^+ و OH^- يضطرب ومن امثلة هذه الاملاح $NaCl$ هو مشتق من القاعدة القوية $NaOH$ و الحامض القوي HCl .

3-6-2 أملاح لقواعد قوية وحوامض ضعيفة

عند اذابة أملاح مشتقة من قواعد قوية وحوامض ضعيفة في الماء يكون المحلول الناتج ذا صفة قاعدية دائماً، بسبب قابلية الايون السالب للملح (العائد في الاصل للحامض الضعيف) على التفاعل مع ايونات H^+ للماء لذلك تنقص كمية H^+ في المحلول ما يجعل جزيئات H_2O تتأين لتعويض النقص ما يؤدي الى تكون زيادة في كمية OH^- ويصبح المحلول قاعدياً. وتمثل هذه العملية التحلل المائي للملح ومن امثلة هذه الاملاح ايثانوات البوتاسيوم والذي هو ملح مشتق من القاعدة القوية KOH والحامض الضعيف CH_3COOH .

3-6-3 أملاح لقواعد ضعيفة وحوامض قوية

عند اذابة أملاح مشتقة من قواعد ضعيفة وحوامض قوية في الماء يكون المحلول الناتج ذا صفة حامضية دائماً، بسبب قابلية الايون الموجب للملح (العائد في الاصل للقاعدة الضعيفة) على التفاعل مع ايونات OH^- للماء لذلك تنقص كمية OH^- في المحلول ما يجعل جزيئات H_2O تتأين لتعويض النقص ما يؤدي الى تكون زيادة في كمية H^+ ويصبح المحلول حامضياً. وتمثل هذه العملية التحلل المائي ايضاً للملح ومن امثلة هذه الاملاح كلوريد الامونيوم والذي هو ملح مشتق من القاعدة الضعيفة NH_3 والحامض القوي HCl .

7-3 المحاليل المنظمة (محاليل بفر) Buffer Solutions

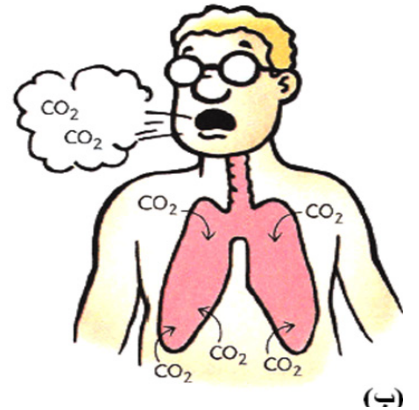
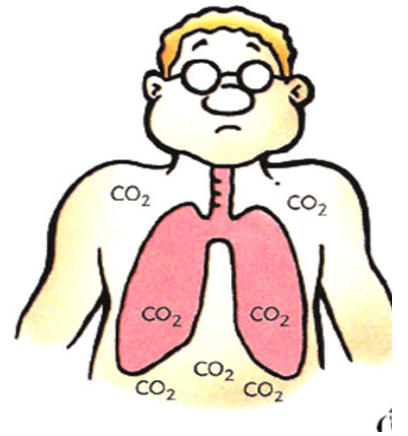
في التفاعلات التي تجرى في المختبرات العلمية و في كثير من العمليات الصناعية اضافة الى العمليات التي تجري داخل اجسام الكائنات الحية (النباتات والحيوانات)، تكون هناك حاجة للمحافظة على قيمة الـ pH ثابتة دون تغير على الرغم من اضافة كميات قليلة من حوامض او قواعد. فعلى سبيل المثال، تكون معظم العمليات الحيوية داخل جسم الانسان حساسة جدا لقيمة pH سوائل الجسم كنقل الاوكسجين بوساطة الهيموكلوبين وكذلك فعالية الانزيمات في الخلايا، فلذلك تستعمل أجسامنا خليطاً من المركبات تدعى نظام بفر (نظام مانع لتغير الـ pH) للمحافظة على قيمة الـ pH ضمن مدى محدود لا تسمح بتجاوزه. تدعى قابلية الخلول على مقاومة التغير في تركيز ايون H^+ عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي او قاعدة قوية بفعل البفر او السلوك البفري (Buffer action)، ويدعى الخلول الذي يمتلك هذه الخاصية (القابلية على مقاومة التغير في تركيز ايون H^+ عند اضافة حامض او قاعدة) بمحلول بفر (او محلول منظم).

تتكون محاليل البفر عادة من مكونين اثنين، احدهما يمكنه التفاعل مع القاعدة المضافة للمحلول ويعادلها بينما يعادل المكون الثاني كمية الحامض المضافة وبذلك يكون للمحلول فعل البفر. يحضر هذا النوع من المحاليل عادة بمزج حامض ضعيف مع احد الاملاح المشتقة من هذا الحامض الضعيف، او قاعدة ضعيفة مع احد الاملاح المشتقة من القاعدة الضعيفة. فعلى سبيل المثال يمكن تحضير محلول بفر مكون من مزج محلول حامض الخليك (حامض ضعيف) مع محلول خلات الصوديوم (ملح مشتق من حامض الخليك)، ولفهم كيف يمكن لهذا المحلول الناتج مقاومة التغير في الـ pH ندرس اولا تأثير اضافة كمية من حامض HCl القوي اليه ومقارنة ذلك مع اضافة نفس الكمية من هذا الحامض الى الماء النقي وكما ياتي:

تسبب اضافة كمية صغيرة من حامض قوي الى الماء النقي زيادة كبيرة في تركيز ايون H^+ اي نقصان حاد في قيمة pH المحلول الناتج، بينما لا تؤدي اضافة نفس الكمية من الحامض لمزيج حامض الخليك و خلات الصوديوم، الى زيادة ملحوظة في تركيز ايون H^+ لان هذا الايون لا يبقى طليقا في المحلول لانه يتفاعل مع أيون الخلات CH_3COO^- الناتج من تايين خلات الصوديوم لتكوين حامض الخليك (حامض ضعيف قليل التفكك) وبذلك لا تنخفض قيمة pH المحلول بل تبقى ثابتة تقريبا.

هل تعلم

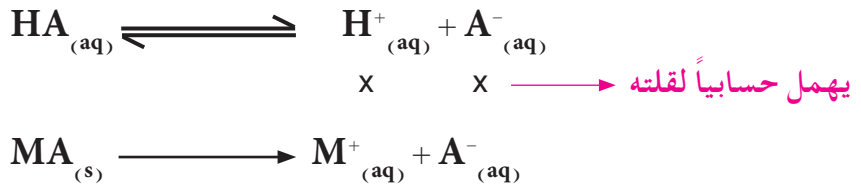
(أ) عند انقطاع التنفس، تزداد كمية CO_2 في الدم ما يؤدي الى زيادة كمية حامض الكربونيك وانخفاض في قيمة pH الدم،
(ب) عند التنفس بسرعة تقل نسبة CO_2 في مجرى الدم حيث يؤدي ذلك الى نقصان كمية حامض الكربونيك وارتفاع قيمة pH الدم.



اما عند اضافة كمية صغيرة من قاعدة قوية مثل NaOH الى كمية من الماء فان تركيز ايونات OH^- في المحلول الناتج سوف يزداد بشكل كبير بسبب تفكك القاعدة التام ما يؤدي الى ارتفاع قيمة pH المحلول . و عند اضافة نفس الكمية من القاعدة الى المزيج البفري (CH_3COOH مع CH_3COONa) فان ايونات OH^- الناتجة من تفكك القاعدة القوية لايمكنها البقاء في المحلول بل تتفاعل على الفور مع حامض الخليك (تتحد مع ايونات الهيدروجين الناتجة من تفكك حامض الخليك) لتكوين الماء وبذلك لن تتاثر قيمة pH هذا المزيج بشكل ملحوظ .

ويمكن القول مما سبق ان الحامض القوي المضاف والقاعدة القوية المضافة الى محلول البفر قد تعادلت نتيجة لتفاعلها مع مكونات المحلول وان ذلك يعني بقاء قيمة pH المحلول ثابتة لا تتغير ، ولكن في الحقيقة عند إضافة HCl نتج من ذلك تكون زيادة من حامض الخليك وهو حامض ضعيف يؤدي زيادة تركيزه في المحلول الى نقصان صغير في قيمة pH المحلول . ومن ناحية اخرى ، فإضافة NaOH الى هذا المزيج البفري يؤدي الى تكوين كمية اضافية من ملح خلات الصوديوم (ملح قاعدي) وأن زيادة تركيز هذا الملح تؤدي الى ارتفاع طفيف في قيمة pH المحلول .

يمكن دراسة حالة الاتزان الناشئ في المحلول الذي يحوي حامضاً ضعيفاً HA (أو قاعدة ضعيفة) مع الملح المشتق منه MA كالآتي :



وهذا يعني انه عند حالة الاتزان تكون :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

او أن

وهكذا يمكن كتابة العلاقة السابقة كالآتي :

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]}$$

حيث إن [acid] تمثل تركيز الحامض و [salt] هو تركيز الملح ، وبأخذ سالب

لوغاريتم طرفي المعادلة ينتج :

$$\text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$

وبنفس الاسلوب يمكن اشتقاق علاقة لوصف حالة الاتزان التي تحصل في محلول مكون من مزيج من قاعدة ضعيفة واحد الاملاح المشتقة منها للحصول على الآتي :

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{base}]}{[\text{salt}]}$$

وأن

$$\text{p}K_b + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$$

حيث إن [base] تمثل تركيز القاعدة و [salt] هو تركيز الملح .

مثال 3 - 9

احسب تركيز ايون H^+ و pH لمخلول مكون من مزيج من 0.1 M حامض الخليك و 0.2 M خلات الصوديوم .

الحل :

المزيج مكون من حامض ضعيف و احد املاحه ، وهو بذلك تكون له صفة محللول بفر ، اذن :

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]}$$

وبما أن قيمة $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.8 \times 10^{-5}$ وان $[\text{acid}] = 0.1 \text{ M}$ و $[\text{salt}] = 0.2 \text{ M}$ ينتج ان :

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.2} = 9.0 \times 10^{-6}$$

ويمكن حساب pH المخلول باستخدام العلاقة :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 9.0 \times 10^{-6} = 5.04$$

او بتطبيق العلاقة الاتية مباشرة :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$

وبما أن قيمة $\text{p}K_a = -\log K_a$ لذلك فإن :

$$\text{pH} = -\log 1.8 \times 10^{-5} + \log \frac{0.2}{0.1}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log 2 = 4.74 + 0.30 = 5.04$$

وهنا يمكن مقارنة قيمة تركيز ايون H^+ وقيمة pH المحسوبة لهذا المخلول (المزيج البفري) مع تلك القيم المحسوبة لمخلول حامض الخليك الذي يكون تركيزه 0.1 M حيث انه $([\text{H}^+] = 1.35 \times 10^{-3} \text{ M})$ وان (pH= 2.87) على التوالي .

تمرين 3-9

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) لمخلول يحتوي على NH_3 بتركيز 0.15 mole / L و NH_4Cl بتركيز 0.3 mole / L ، وقارن النتيجة مع قيمة pH محللول الامونيا ذي تركيز 0.15 M . علماً ان $\text{p}K_b = 4.74$.
ج : 8.96 ; 11.22

مثال 10-3

ماذا يجب ان يكون تركيز كلوريد الامونيوم في محلول يحتوي على امونيا ($pK_b = 4.74$) بتركيز $0.1 M$ لتكون قيمة pH المحلول تساوي 9.0 ؟

الحل:

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 9 = 5$$

المزيج مكون من قاعدة ضعيفة مع احد املاحها يمكن الاعتماد على العلاقة الاتية:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$$

$$5.00 = 4.74 + \log \frac{[\text{salt}]}{0.1}$$

$$\log \frac{[\text{salt}]}{0.1} = 5 - 4.74 = 0.26$$

$$\frac{[\text{salt}]}{0.1} = 10^{0.26} = 1.82$$

$$[\text{salt}] = 0.1 \times 1.82 = 0.182 \text{ mol/L}$$

تمرين 10-3

ما تركيز حامض الخليك في محلول يحوي اضافة الى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.3 mol/L اذا علمت ان قيمة pH المحلول كانت تساوي 4.31 ؟ علماً ان

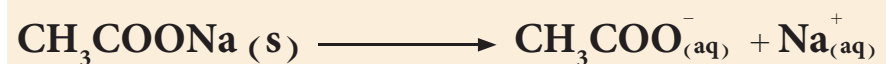
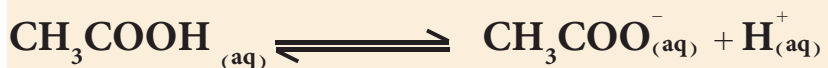
ج: $0.81 M$

مثال 11-3

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) بعد اضافة 1 mL من محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه $10 M$ الى لتر من محلول بفر مكون من حامض الخليك بتركيز $0.1 M$ وخلات الصوديوم بتركيز $0.1 M$. (ملاحظة: اهمل التغير الذي يحصل في حجم المحلول بعد اضافة الحامض القوي او القاعدة القوية عند حل المثال). علماً ان $pK_a = 4.74$.

الحل:

يمكن تمثيل المزيج البفري المكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم بالمعادلات الاتية:

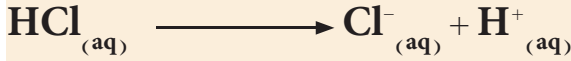


1. تحسب كميات (عدد مولات) حامض الخليك وخلات الصوديوم في المحلول (قبل اضافة الحامض القوي) كالآتي:

$$\text{عدد مولات حامض الخليك في لتر من المحلول} = M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times V (\text{L}) \\ = 0.1 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 0.1 \text{ mol}$$

$$\text{عدد مولات خلات الصوديوم في لتر من المحلول} = M_{\text{CH}_3\text{COONa}} \times V (\text{L}) \\ = 0.1 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 0.1 \text{ mol}$$

2. يتفكك حامض HCl بشكل تام حسب المعادلة الاتية :



لينتج كمية من ايونات H^{+} مكافئة لكمية الحامض المضاف

$$\text{عدد مولات ايون } \text{H}^{+} \text{ في لتر من المحلول} = M_{\text{HCl}} \times V (\text{L})$$

$$= 10 \text{ mol/L} \times 1 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0.01 \text{ mol}$$

ها مع مايكافئها من يونا الخلات لتكوين كمية مكافئة من حامض الخليك .

3. تحسب كميات وتراكيز ايون الخلات و حامض الخليك في المحلول بعد الاضافة كالاتي :

$$\text{كمية أيون } \text{H}^{+} \text{ الناتجة} + \text{كمية حامض الخليك قبل الاضافة} =$$

كمية حامض الخليك بعد الاضافة

$$= 0.1 \text{ mol} + 0.01 \text{ mol} = 0.11 \text{ mol}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n (\text{mol})}{V (\text{L})} = \frac{0.11 (\text{mol})}{1 (\text{L})} = 0.11 \text{ mol/L}$$

كمية أيون H^{+} الناتجة - كمية خلات الصوديوم قبل الاضافة =

كمية خلات الصوديوم بعد الاضافة

$$= 0.1 \text{ mol} - 0.01 \text{ mol} = 0.09 \text{ mol}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^{-}] = \frac{n (\text{mol})}{V (\text{L})} = \frac{0.09 (\text{mol})}{1 (\text{L})} = 0.09 \text{ mol/L}$$

4. تطبق المعادلة الخاصة بحساب قيمة pH لمحلول بفر كالاتي :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.09}{0.11}$$

$$\text{pH} = 4.74 + (-0.087) = 4.66$$

تمرين 3-11

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) (أ) للتر من محلول بفر مكون من الامونيا بتركيز 0.1 M ، وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.1 M ، (ب) لنفس محلول بفر لكن بعد اضافة 1 mL من محلول حامض الكبريتيك تركيزه 10 M ، ثم احسب مقدار التغير الحاصل في قيمة pH وناقش النتيجة . علماً ان $\text{pK}_b = 4.74$ (أهمل التغير الذي يحصل في حجم المحلول بعد اضافة الحامض القوي او القاعدة القوية عند حل المثال) .

ج : أ- 9.26 ; ب- 9.16

والتغير في $\Delta \text{pH} = -0.1$

يُعدُّ ذوبان المواد الصلبة في الماء من العمليات المهمة في الكيمياء، حيث تعتمد قابلية ذوبان أي مادة أيونية (مثل الاملاح) في الماء على الفرق في مقدار الطاقة اللازمة لكسر الاواصر الرابطة بين الايونات المكونة للمادة ومقدار ما ينتج من طاقة نتيجة لانتشار هذه الايونات في الماء و تميؤها، وعلى هذا الاساس تختلف المواد في قابلية ذوبانها في الماء .

لقد درسنا في هذا الفصل سلوك المواد قابلة الذوبان في الماء، ولكن هناك مواد اخرى شحيحة الذوبان (قليلة الذوبان جدا) تخضع لعملية ذوبانها في الماء الى حالة اتزان تنشأ بين الجزء الصلب (غير الذائب أو غير المتفكك) وبين الايونات الناتجة من تفككها حيث يدعى هذا المحلول بالمحلول المشبع للمادة، ويمكن وصف عملية ذوبان مركب أيوني صلب (AB) شحيح الذوبان في الماء كما يأتي :



ويعبر عن ثابت الاتزان (K_{eq}) لهذه العملية بالعلاقة الآتية :

$$K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB][H_2O]}$$

ولكون المركب شحيح الذوبان في الماء لذلك، يمكن اعتبار قيمة $[AB]$ تبقى ثابتة لا تتغير تقريبا نتيجة لعملية تفكك جزء صغير جدا منه، وكذلك فكما هو معلوم يمكن اعتبار قيمة $[H_2O]$ ثابتة أيضا في أثناء العملية لكون الماء هو المذيب، وعلى هذا الاساس يمكن كتابة العلاقة السابقة كالآتي :

$$K_{sp} = [A^+][B^-]$$

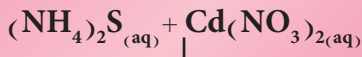
$$K_{sp} = K_{eq} [AB][H_2O]$$

حيث أن

تدعى القيمة K_{sp} بثابت حاصل الذوبان، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة وتستعمل بشكل كبير للتعبير (او قياس) مقدار ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان في الماء حيث تتناسب ذوبانية المركب طرديا مع قيمة ثابت حاصل الذوبان .

هل تعلم

عند خلط محلول كبريتيد الامونيوم مع محلول نترات الكادميوم يتكون راسب اصفر هو كبريتيد الكادميوم .



يستعمل ملح كبريتيد الكادميوم شحيح الذوبان لاعطاء اللون الاصفر في صنع الاصباغ الزيتية التي يستعملها الرسامون .

وبشكل عام يمكن تعريف ثابت حاصل الذوبان لمركب أيوني شحيح الذوبان على انه حاصل ضرب التراكيز المولارية (للأيونات المكونة للمركب) عند حالة الاتزان (تسمى في المحاليل المائية المشبعة بالذوبانية المولارية s) كل مرفوع لاس مساو لعدد الايونات في المعادلة الكيميائية الموزونة التي تعبر عن تفكك المركب. اما الذوبانية المولارية s للملح شحيح الذوبان هي عدد مولات الملح التي تذوب في لتر واحد من المحلول المشبع للملح (اي عند حالة الاتزان بين المادة الصلبة ومحلول المادة).

مثال 3-12

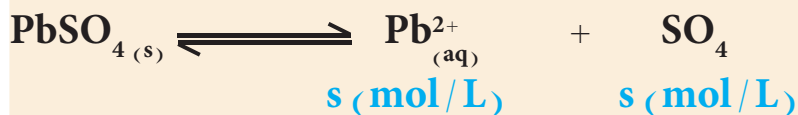
ماهي الذوبانية المولارية للملح كبريتات الرصاص $PbSO_4$ ؟ إذا علمت ان ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$.

الحل:

تكتب اولاً معادلة كيميائية موزونة تمثل عملية ذوبان $PbSO_4$:



نفرض أن الذوبانية المولارية للملح $PbSO_4$ تساوي $s \text{ mole/L}$ ، حيث يلاحظ أن $s = [Pb^{2+}]$ و $s = [SO_4^{2-}]$ ، ذلك لكون ان ذوبان مول واحد من $PbSO_4$ ينتج في المحلول مول واحد من أيونات Pb^{2+} و مول واحد من أيونات SO_4^{2-} . وبالاعتماد على ذلك، تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} وكما يأتي:



$$K_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$K_{sp} = s \times s = s^2 = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$s = \sqrt{1.6 \times 10^{-8}} = 1.26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

احسب قيمة ثابت حاصل الاذابة K_{sp} لملاح كبريتات الباريوم، اذا علمت أن لتراوا احدا من محلوله المائي المشبع يحوي 0.0025g من ملح $BaSO_4$ الذائب .

الحل:

تكتب أولاً معادلة كيميائية موزونة تمثل عملية ذوبان $BaSO_4$ ، ثم تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} . ومن قيمة ذوبانية الملح (0.0025 g/L) يمكن حساب الذوبانية المولارية (s mole/L) لهذا الملح وتركيز أيونات الملح في المحلول. وكما هو معلوم ففي المحلول المشبع لهذا الملح، تنشأ حالة اتزان بين الملح الصلب (غير الذائب) والجزء المتفكك منه (الذائب) وكما يأتي:



$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

ت حسب الذوبانية المولارية (s) لملاح $BaSO_4$ (M = 233 g/mole) وذلك بالاعتماد على ذوبانيته:

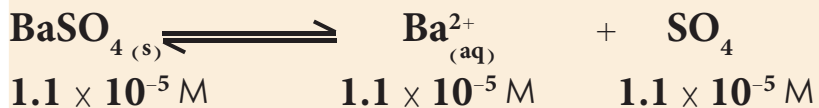
$$s \text{ (mol/L)} = \text{الذوبانية المولارية لكبريتات الباريوم}$$

$$s \text{ (mol/L)} = \frac{1 \text{ (mol)} BaSO_4}{233 \text{ (g)} BaSO_4} \times \text{ذوبانية كبريتات الباريوم (g/L)}$$

$$s BaSO_4 \text{ (mol/L)} = 0.0025 \text{ (g/L)} \times \frac{1 \text{ (mol)} BaSO_4}{233 \text{ (g)} BaSO_4}$$

$$s BaSO_4 = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

وكما تظهر المعادلة الموزونة لذوبان $BaSO_4$ أن تفكك كل جزيء من الملح ينتج أيوناً واحداً Ba^{2+} و أيوناً واحداً من SO_4^{2-} ، لذلك:



وهذا يعني أنه في المحلول المائي المشبع لهذا الملح يكون $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-5} M$ ، وبتعويض هذه القيم في العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} ينتج:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.1 \times 10^{-5})(1.1 \times 10^{-5}) = 1.2 \times 10^{-10}$$

تمرين 3-12

اذا علمت أن لتراً واحداً من المحلول المشبع لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 (M = 332 g/mole) يحوي 0.0215 g من الملح، احسب ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح.

$$ج : 1.09 \times 10^{-12}$$

تمرين 3-13

احسب الذوبانية المولارية و الذوبانية بدلالة (g/L) لملاح كلوريد الفضة $AgCl$ (M = 143.5 g/mol) في محلوله عند حالة الاتزان، اذا علمت ان $K_{sp}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$.

$$ج : 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$1.93 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

يُعدُّ ثابت حاصل الإذابة K_{sp} مقياس لمدى ذوبانية المركبات شحيحة الذوبان ، كما أنه يُعدُّ مقياساً لعملية الترسيب ، فمن خلال معرفة قيم حاصل الإذابة نعرف على مراحل عملية الترسيب للمواد ومدى اكتمال ترسيب مادة معينة من عدمه . فعندما يكون حاصل ضرب تراكيز أيونات الراسب في محلول أكبر من قيمة ثابت حاصل الإذابة للراسب ، تبدأ عملية الترسيب وذلك باتحاد أيونات الراسب (كل مرفوع الى أس مساوٍ الى عدد مولاته في المعادلة الموزونة) لتكوين جزيئاته غير المتفككة والتي تنفصل عن المحلول على شكل مادة صلبة (راسب) ، اما عندما يكون حاصل ضرب تراكيز أيونات الراسب المشار إليها في محلول أصغر من قيمة ثابت حاصل الإذابة للراسب تبدأ عملية ذوبان جزيئات الراسب . وعندما يتساوى ثابت حاصل الإذابة مع حاصل ضرب التراكيز فإن المحلول يصبح مشبعاً وهذا يعني الوصول الى حالة اتزان بين عمليتي ذوبان الراسب وإعادة ترسيبه .

مثال 3-14

إذا علمت ان تركيز ايون الفلوريد F^- في محلول يساوي $2 \times 10^{-2} M$. احسب ادنى تركيز من ايون الكالسيوم يكون لازماً وجوده في المحلول لبدء ترسب ملح فلوريد الكالسيوم CaF_2 ($K_{sp} = 4.9 \times 10^{-11}$) .

الحل:

تكتب اولاً معادلة كيميائية موزونة تمثل تفكك ملح فلوريد الكالسيوم

ثم تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبانية:



تبدأ عملية ترسيب اي ملح شحيح الذوبان عندما يكون حاصل ضرب التراكيز المولارية لايونات الراسب في المحلول كل مرفوع الى اس مساوياً لعدد مولاته في معادلة تفكك الملح الموزونة (الحاصل الايوني) اكبر (او حتى عندما يبلغ حاصل ضرب بالكاد قيمة مساوية لقيمة K_{sp} ويقصد بذلك حالة الاتزان بين الايونات في المحلول والراسب الصلب المتكون) . لذلك يمكن حساب ادنى قيمة لتركيز ايون الكالسيوم في محلول يكون تركيز ايون الفلوريد فيه يساوي $2 \times 10^{-2} M$. من حالة الاتزان وكالاتي :

$$K_{sp} = (xM) \times (2 \times 10^{-2} M)^2$$

$$4.9 \times 10^{-11} = (x) \times (2 \times 10^{-2} M)^2$$

$$x = 1.23 \times 10^{-7} M$$

تمرين 3-14

ما هي اقل دالة حامضية (pH) لخلول يحوي ايون الحديد (III) بتركيز يساوي $2 \times 10^{-10} M$ ، التي اذا تم الوصول اليها او تجاوزها يبدأ راسب هيدروكسيد الحديد (III) بالظهور في المحلول ، علماً أن K_{sp} لهيدروكسيد الحديد (III) تساوي 5×10^{-38} .

ج : 4.8

10-3 العوامل المؤثرة على الذوبانية

هناك عدد كبير من العوامل التي تؤثر على ذوبانية الرواسب (تسبب في زيادتها أو نقصانها) ، ومن أهم تلك العوامل هي درجة الحرارة و تأثير الأيون المشترك و تأثير الأس الهيدروجيني pH .

1. تأثير درجة الحرارة

سبق أن تمت الإشارة إلى أن عملية ذوبان أي مادة تصاحبها امتصاص طاقة للتغلب على قوى الترابط بين مكونات المادة المذابة والتي تحصل عليها من انتشار و تميؤ مكونات المادة بعدد التفكك (التأين) في الوسط المائي مما يؤدي في معظم الأحيان إلى ارتفاع أو انخفاض في درجة حرارة المحلول تبعاً للفرق بين الطاقة الممتصة والطاقة المتحررة (راجع فصل الثرموداينميك) . وفي الواقع العملي ، تزداد ذوبانية معظم المواد شحيحة الذوبان بزيادة درجة الحرارة ولكن يختلف مقدار هذه الزيادة من مادة إلى أخرى .

2. تأثير الأيون المشترك

كما سبق أن تعلمنا ، أنه يمكن الاستفادة من قاعدة لو شاتليه لاستنتاج أن ذوبانية أي الكتروليت ضعيف (مثل الملح شحيح الذوبان) تنخفض عند وجود زيادة من أيونات مشتركة لهذه المادة في المحلول ، ويمكن من الناحية العملية الاستفادة من هذه الظاهرة في التحكم بعملية ذوبان الرواسب (المواد شحيحة الذوبان) .

مثال 3-15

ماهي الذوبانية المولارية للملح $Ba(IO_3)_2$ يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في الماء النقي ($K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9}$) (أ) في الماء النقي ، (ب) في محلول يودات البوتاسيوم KIO_3 بتركيز 0.02 mole/L ؟ ثم قارن النتائج .

الحل:

(أ) نفرض أن s = الذوبانية المولارية للملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء النقي



$$K_{sp} = [Ba^{2+}] [IO_3^-]^2 = (s) (2s)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

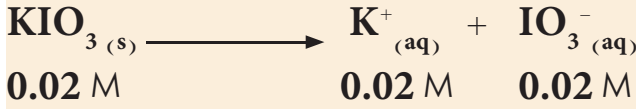
وبحل المعادلة لإيجاد قيمة s (الذوبانية المولارية) ينتج :

$$s = 7.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

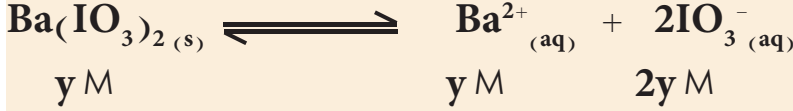
وهذا يعني أن الذوبانية المولارية للملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء النقي تساوي

$$7.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(ب) يعتبر ملح KIO_3 الكتروليت قوي يتفكك بشكل تام لذلك فان تركيز ايون IO_3^- في محلوله المائي يحسب كالاتي :



نفرض ان $y =$ الذوبانية المولارية للملح $Ba(IO_3)_2$ في محلول KIO_3 الذي تركيزه 0.02 M .



وبما ان ايون IO_3^- هو ايون مشترك، لذلك فان تركيزه في المحلول $[IO_3^-]$ يساوي حاصل جمع 0.02 mole/L (تركيزه الناتج من التفكك التام للملح KIO_3) و $2y\text{ mole/L}$ (التركيز الناتج من التفكك الجزئي للملح $Ba(IO_3)_2$)، اي يساوي $(0.02 + 2y)\text{ mole/L}$ ، لذلك :

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (y)(0.02 + 2y)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

ولتبسيط حل هذه المعادلة لايجاد قيمة y ، يمكن افتراض ان كمية ايون IO_3^- في المحلول الناتجة من تفكك ملح $Ba(IO_3)_2$ شحيح الذوبان هي صغيرة جدا مقارنة مع تلك الناتجة من ذوبان KIO_3 (خصوصا مع وجود تاثير للايون المشترك) اي ان $2y \ll 0.02$ ، لذلك فان $(0.02 + 2y) \approx 0.02\text{ mol/L}$.

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (y) \times (0.02)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$y = 3.9 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$$

يلاحظ من النتائج، ان ذوبانية ملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء المقطر اكبر بكثير مما هي عليه في محلول KIO_3 (اي بوجود الايون المشترك) ويمكن حساب نسبة ذوبانية هذا الملح في الوسطين المائين المختلفين كالاتي :

$$\frac{187}{1} \approx \frac{7.3 \times 10^{-4}\text{ mol/L}}{3.9 \times 10^{-6}\text{ mol/L}} = \frac{\text{الذوبانية المولارية في الماء النقي}}{\text{الذوبانية المولارية في محلول يودات البوتاسيوم}}$$

اي ان الذوبانية المولارية للملح $Ba(IO_3)_2$ في محلول يودات البوتاسيوم KIO_3 الذي تركيزه 0.02 mole/L هي اقل تقريبا بمقدار 187 مرة من ذوبانيته في الماء النقي.

تمرين 3-15

قيمة ثابت حاصل الاذابة للملح فلوريد المغنيسيوم MgF_2 تساوي $K_{sp} = 6.5 \times 10^{-9}$. (أ) احسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في الماء النقي، (ب) احسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في محلول فلوريد الصوديوم NaF (الكتروليت قوي) تركيزه 0.1 mole/L ، ثم قارن النتيجةين.

ج : أ - $1.18 \times 10^{-3}\text{ M}$

ب - $6.5 \times 10^{-7}\text{ M}$

تقل قابلية الذوبان

3. تأثير الاس الهيدروجيني

تعتمد ذوبانية الكثير من المواد على تركيز ايون H^+ في المحلول، ومن اهم تلك المواد هي التي يشكل ايون الهيدروجين او ايون الهيدروكسيد احد مكوناتها مثل هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$ ، حيث يتغير مقدار ذوبانية هذه المواد مع تغير قيمة pH للمحلول ومن خلال تأثير الايون المشترك.



فاضافة حامض (زيادة تركيز ايون H^+) الى المحلول المشبع لهذا المركب يؤدي الى اتحاد ايونات H^+ مع ايونات الهيدروكسيد لتكوين جزيئات الماء وهذا يؤدي الى اختلال في عملية الاتزان المثلة بالمعادلة السابقة، ولتعويض النقص الحاصل في ايونات OH^- تتفكك مزيد من جزيئات المركب (اي زيادة ذوبانيته). اما عند اضافة قاعدة (ايونات OH^-) الى المحلول المتزن لهذا المركب فان ذلك يؤدي الى تقليل الذوبانية من خلال تأثير الايون المشترك.

مثال 3-16

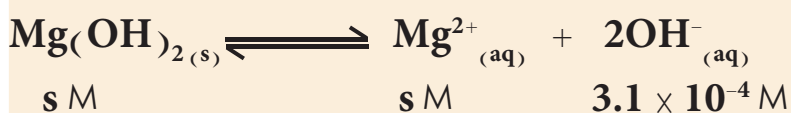
احسب الذوبانية المولية لهيدروكسيد المغنيسيوم ($K_{sp} = 1.8 \times 10^{-11}$) في محلول مائي ثبتت درجة حموضته عند $pH = 10.5$.

الحل:

$$pH = -\log[H^+] = 10.5 \quad (أ)$$

$$[H^+] = 10^{-10.5} = 3.2 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.2 \times 10^{-11}} = 3.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$



ونعوض الان في العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} كالاتي:

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = (s)(3.1 \times 10^{-4})^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$s = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(3.2 \times 10^{-4})^2} = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

اي ان $1.9 \times 10^{-4} \text{ M}$ تساوي الذوبانية المولية للمركب $Mg(OH)_2$ في محلول درجة حموضته مثبتة عند $pH = 10.5$.

تمرين 3-16

احسب ذوبانية هيدروكسيد الخارصين في محلول ثبتت حامضيته عند (أ) $pH = 6$ ، و(ب) $pH = 9.0$ ، اذا علمت ان $K_{sp} Zn(OH)_2 = 1.2 \times 10^{-17}$ ، ثم ناقش النتائج.

ج : أ - 0.12 M

ب - $1.2 \times 10^{-7} \text{ M}$

تقل قابلية الذوبان

اسئلة الفصل الثالث

1-3 جد مقدار التغير في قيمة PH للماء عند اضافة الى لتر منه المحاليل الاتية :

1. 1mL من HCl تركيزه 10M .

2. 1mL من NaOH تركيزه 10M .

ج : 1) $\Delta pH = -5$ 2) $\Delta pH = 5$

2-3 ما عدد غرامات CH_3COOH ($M = 60g/mol$) الواجب اضافتها إلى 250 ml من الماء المقطر ليصبح pH المحلول بعد الاضافة 2.7 علماً بأن pka للحامض = 4.74

ج : 3.3g

3-3

ما عدد مليغرامات يودات الباريوم ($M = 487 g/mole$ و $K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9}$) التي يمكن أن تذوب في 150 mL من الماء النقي؟

ج : 53.4 mg

4-3 اكمل الفراغات في الجدول الاتي :

pOH	pH	$[OH^-]$	$[H_3O^+]$	محلول
				0.1 M HI حامض قوي
				0.15 M HF حامض ضعيف
				0.05 M $Ca(OH)_2$ قاعدة قوية
				0.2 M NH_4OH قاعدة ضعيفة

علماً أن ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} وثابت تفكك فلوريد الهيدروجين 6.5×10^{-4}

5-3 اكمل الفراغات في الجدول الاتي :

pK _{sp}	K _{sp}	الذوبانية	الملح
	6.0×10^{-50}	(mole/L)	Ag ₂ S
4.06		(g/L)	MgC ₂ O ₄
		1.3×10^{-19} (mole/L)	Sb ₂ S ₃
		0.02 (g/L)	ZnSO ₄

6-3 ما تركيز الامونيا $[NH_3]$ في المحلول الذي يكون في حالة اتزان مع $[NH_4^+] = 0.01 M$ و $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5} M$ ؟ علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5}
ج : $6.67 \times 10^{-3} M$

7-3 (أ) ماقيمة الاس الهيدروجيني لمزيج بفرى مكون من حامض النتروز (HNO_2) $K_a(HNO_2) = 4.5 \times 10^{-4}$ بتركيز $0.12 M$ و نترت الصوديوم $NaNO_2$ بتركيز $0.15 M$ ؟ (ب) احسب قيمة pH المحلول الناتج بعد اضافة $1.0 g$ من هيدروكسيد الصوديوم ($M = 40 g / mole$) الى لتر واحد من محلول البفر.
ج : $3.62 ; 3.45$

8-3 اذا كانت هناك حاجة لتحضير محلول بفر ذو $pH = 9.0$ من مزج NH_3 مع NH_4Cl . كم يجب ان تكون النسبة بين $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ ؟ علماً ان $pK_b = 4.74$
ج : 1.82

9-3 ما ذوبانية $BaSO_4$ في محلول مائي مشبع منه علماً بان $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$ وما ذوبانيته بعد اضافة $1ml$ من H_2SO_4 تركيزه $10M$ الى لتر من المحلول المشبع منه.
ج : $1 \times 10^{-5} mol/L$, $1 \times 10^{-8} mol/L$

10-3 احسب كتلة كلوريد الامونيوم ($M = 53.5 g / mole$) الواجب اضافتها الى $500 mL$ من محلول $0.15 M$ امونيا لجعل قيمة pH المحلول تساوي 9.0 . علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5}
ج : $7.22g$

11-3 احسب الذوبانية المولارية ($mole / L$) والذوبانية بدلالة (g / L) للملح كبريتات الفضة Ag_2SO_4 ($M = 314 g / mole$ و $pK_{sp} = 4.92$) في (أ) الماء النقي، (ب) محلول $0.15 M$ كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 .
ج : أ- $0.014 M$; $4.396 g / L$ ب- $4.4 \times 10^{-3} M$; $1.38 g / L$

12-3 ما عدد غرامات ملح كرومات الفضة Ag_2CrO_4 ($M = 332 g / mole$) التي يمكن ان تذوب في $100 mL$ من الماء المقطر ؟ علماً بأن $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$
ج : $2.161 \times 10^{-3} g$

13-3 ما ذوبانية ملح كرومات الباريوم $BaCrO_4$ في محلول يكون فيه تركيز كلوريد الباريوم $BaCl_2$ (الكتروليت قوي) يساوي $0.1 M$ ؟ اذا علمت ان $K_{sp}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10}$
ج : $1.2 \times 10^{-9} M$

14-3 كم هي كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم ($M = 56 g / mole$) اللازم اضافتها الى $200 mL$ من الماء لتصبح قيمة pH المحلول الناتج تساوي 11 ؟
ج : $0.0112 g$

15-3 احسب الذوبانية المولارية s (التركيز المولاري للأيونات الناتجة من تفكك الملح عند حالة الاتزان) و الذوبانية بدلالة (g / L) لهيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ ($M = 99.4 g / mol$).
ج : $1.42 \times 10^{-4} g / L$; $1.43 \times 10^{-6} M$ اذا علمت ان $K_{sp}(Zn(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-17}$

16-3 احسب قيمة الاس الهيدروجيني لخلول نتج من تخفيف 1mL من 10M حامض الهيدروكلوريك الى لتر بالماء .

ج : 2

17-3 ان تركيز أيون الكالسيوم ($M = 40 \text{ g / mole}$) في بلازما الدم يساوي 0.1 g / L ، فاذا كان تركيز أيون الاوكزالات فيه يساوي $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ، هل تتوقع ان تترسب او كزالات الكالسيوم CaC_2O_4 ($\text{pK}_{\text{sp}} = 8.64$) ؟

ج : لا يحصل ترسيب

18-3 ما تركيز محلول كلوريد الصوديوم الناتج من :

أ. مزج 10 mL من محلول 0.15 M كلوريد الصوديوم مع 10 mL من الماء المقطر؟

ب. مزج 20 mL من محلول 0.15 M كلوريد الصوديوم مع 10 mL من محلول 0.3 M كلوريد الصوديوم؟

ج : أ. 0.075 M ; ب. 0.2 M

19-3 محلول يحتوي على أيونات SO_4^{2-} بتركيز $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ وايونات CO_3^{2-} بتركيز

$1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ فعند اضافة محلول من كلوريد الباريوم ايهما سيترسب اولاً BaSO_4 ام BaCO_3 ولماذا علماً

ان $\text{K}_{\text{sp}} \text{BaSO}_4 = 10^{-10} \times 1.1$ ، $\text{K}_{\text{sp}} \text{BaCO}_3 = 10^{-9} \times 8.1$ بدرجة حرارة 250°C (اهمل التغير الذي

يحصل في حجم المحلول بعد الاضافة) ؟

20-3 الذوبانية المولارية لـ $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ في محلول 0.1 M من NaIO_3 تساوي $2.4 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ أحسب

الذوبانية المولارية لـ $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ في محلول مشبع منه .

21-3 الاس الهيدروجيني لخلول مشبع من $\text{Fe}(\text{OH})_3$ يساوي 9.5 أحسب ذوبانيته في محلول له ثبتت حامضيته

عند $\text{pH} = 10$ ؟

Redox Reactions and Electrochemistry



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يوضح معنى التأكسد والاختزال وكيفية موازنة المعادلات الكيميائية التي تشتمل عليهما ويفسر معنى العامل المؤكسد والعامل المختزل .
- يبين كيفية موازنة المعادلات في الوسط الحامضي والقاعدي .
- يفهم معنى كل من المصطلحات الآتية :
القطب ، الانود ، الكاثود ، التيار الكهربائي ، معادلة نرنست ، الخلية الكلفانية ، الخلية الالكتروليتية .
- يدرك تركيب قطب الهيدروجين القياسي واتخاذ جهده كمرجع لقياس جهود الاقطاب القياسية الأخرى .
- يفهم العمليات التي تحدث في أثناء التحليل والطلاء الكهربائي .
- يجد العلاقة بين وزن العنصر المتحرر عند القطب في أثناء التحليل الكهربائي وكمية التيار الكهربائي المار في خلية التحليل وتطبيق قانوني فاراداي .
- يفسر العلاقة بين جهد الخلية القياسي E_{cell}° والجهد غير القياسي E_{cell} والتغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° وثابت الاتزان K_{eq} .
- يشرح تركيب البطاريات والتفاعلات التي تتم عند أقطابها المختلفة عند قيامها بتوليد التيار الكهربائي .

1-4 مقدمة

تُعدُّ الكيمياء الكهربائية فرعاً من فروع الكيمياء، تهتم بالتحويلات بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربائية حيث تحصل بعض التفاعلات الكيميائية نتيجة لامرار تيار كهربائي، كما تؤدي بعض التفاعلات الكيميائية الى نشوء تيار كهربائي. والعمليات الكهروكيميائية هي تفاعلات تأكسد واختزال، ويتم فيها انبعاث طاقة بوساطة تفاعل تلقائي، ومن ثم تحويل هذه الطاقة الى طاقة كهربائية. او يتم فيها استخدام الطاقة الكهربائية لانجاز تفاعل غير تلقائي. إن تصميم واستعمال البطاريات المختلفة وكذلك عمليات الطلاء والترسيب الكهربائي عمليات تعتمد على القوانين المشتقة من الكيمياء الكهربائية واستعمال هذه القوانين يشمل جميع النشاطات والمجالات الصناعية. تُعدُّ النسيطة (البطارية) المستعملة لتشغيل السيارة او الراديو او المسجل او الساعة اوبقية الاجهزة الكهربائية مثلاً جيداً على استخدام التفاعلات الكيميائية لتوليد الطاقة. ومن ناحية اخرى تعتبر عملية الطلاء الكهربائي للاوعية والمعدات والاجهزة وكذلك تصنيع الدوائر الالكترونية المطبوعة وعملية تنقية الفلزات وتحضير بعض العناصر مثلاً اخر تستخدم فيها الطاقة الكهربائية الخارجية لانجاز هذا النوع من التفاعلات.

2-4 أعداد التأكسد Oxidation Number

توصف عمليات او تفاعلات التاكسد والاختزال بدلالة اعداد سالبة وموجبة والصفير تُكتب فوق رمز العناصر المشتركة فيها وتسمى اعداد التاكسد او تسمى حالات التاكسد. يمثل عدد التأكسد لكل ذرة موجودة في جزيء مركب الشحنة الكهربائية (عدد الالكترونات) التي تفقدها او تكتسبها تلك الذرة. وفيما يلي القواعد المستخدمة لحساب اعداد التأكسد:

1- عدد التأكسد لأي عنصر غير متحد (عنصر حر) يساوي صفراً.



2- عدد التأكسد للايون احادي الذرة يساوي الشحنة على هذا الايون.



3- عدد التأكسد للهيدروجين (+1) ما عدا الهيدريدات فيأخذ (-1)

فعدد التأكسد للهيدروجين في الماء H_2O هو (+1)، اما عدد تأكسده في هيدريد الصوديوم NaH فهو (-1).

4- عدد التأكسد للاوكسجين (-2) ما عدا البيروكسيدات فيأخذ (-1)

فعدد التأكسد للاوكسجين في الماء H_2O هو (-2)، اما عدد تأكسده في بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 فهو (-1).

أ- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الاولى، زمرة (IA) هو (+1)



ب- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الثانية، زمرة (IIA) هو (+2)



ج- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الثالثة، زمرة (IIIA) هو (+3)



6- عدد التأكسد للهالوجينات، (الزمرة السابعة، VIIA) هو (-1) او قد



يأخذ قيم موجبة

ولاستخراج عدد التأكسد لذرات العناصر الاخرى عند وجودها في الجزيئات

والتي لم تذكر في القواعد اعلاه، فيمكن استخدام القاعدتين الاتيتين:

القاعدة الاولى: مجموع اعداد التأكسد لجميع الذرات في مركب متعادل يساوي

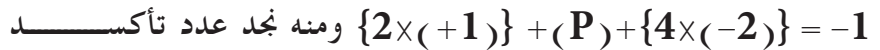
صفرًا.

و بحسب هذه القاعدة $0 = (+1) + (-1)$ في NaCl و $\text{Na} = +1$ و $\text{Cl} = -1$

القاعدة الثانية: مجموع اعداد التأكسد لجميع الذرات في ايون متعدد الذرات

يساوي شحنة الايون.

و بحسب القاعدة: $\text{H} = +1$ و $\text{P} = \text{P}$ و $\text{O} = -2$ في H_2PO_4^-



الفسفور: $\text{P} = +5$

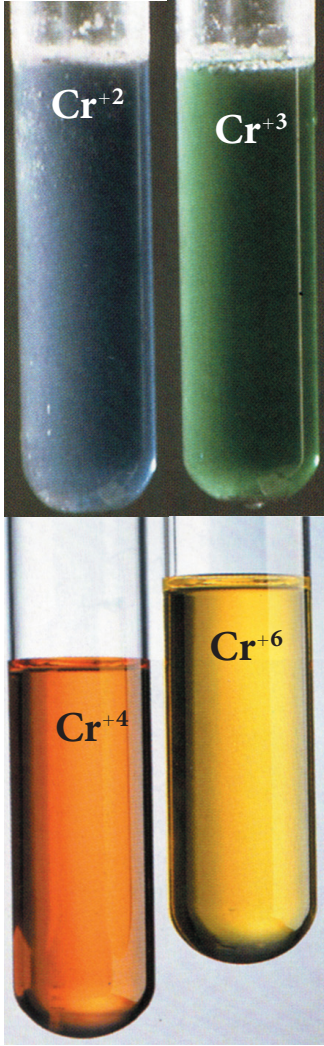
وقد تظهر الذرات التي لها اكثر من عدد تأكسد واحد في مركباتها المختلفة

الوانا مختلفة مع تغير عدد تأكسدها [الشكل (1-4)]. يبين الجدول 1-4 قيم

اعداد التأكسد للعناصر.

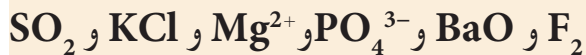
الشكل 1-4

تتغير الوان المحاليل التي تحتوي على املاح الكروم مع تغير عدد تاكسده في ذلك الملح.



مثال 1-4

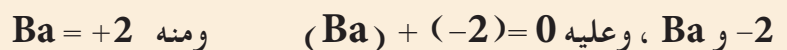
حدد اعداد تاكسد العناصر في المركبات والايونات والذرات الاتية:



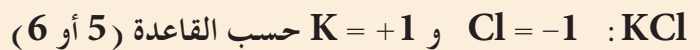
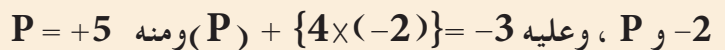
الحل:



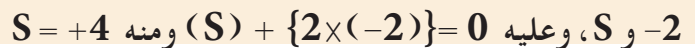
BaO : يمكن ايجاد عدد تاكسد Ba حسب القاعدة الاولى، $\text{O} = -2$



PO_4^{3-} : يمكن ايجاد عدد تاكسد P حسب القاعدة الثانية، $\text{O} = -2$



SO_2 : يمكن ايجاد عدد تاكسد S حسب القاعدة الاولى، $\text{O} = -2$



تمرين 1-4

احسب عدد تأكسد العناصر المشار اليها باللون الاحمر في المركبات والايونات الاتية:



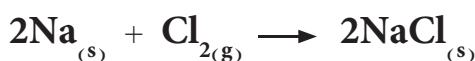
1 1A												13 3A					14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H +1 -1												5 B +3	6 C +4 +2 -4	7 N +5 +4 +3 +2 +1 -3	8 O +2 -1 -2	9 F -1	10 Ne				
3 Li +1	4 Be +2											13 Al +3	14 Si +4 -4	15 P +5 +3 -3	16 S +6 +4 +2 -2	17 Cl +7 +6 +5 +4 +3 +2 +1 -1	18 Ar				
11 Na +1	12 Mg +2	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B		9	10	11 1B	12 2B	31 Ga +3	32 Ge +4 -4	33 As +5 +3 -3	34 Se +6 +4 -2	35 Br +5 +3 +1 -1	36 Kr +4 +2			
19 K +1	20 Ca +2	21 Sc +3	22 Ti +4 +3 +2	23 V +5 +4 +3 +2	24 Cr +6 +5 +4 +3 +2	25 Mn +7 +6 +5 +4 +3 +2	26 Fe +3 +2	27 Co +3 +2	28 Ni +2	29 Cu +2 +1	30 Zn +2	31 Ga +3	32 Ge +4 -4	33 As +5 +3 -3	34 Se +6 +4 -2	35 Br +5 +3 +1 -1	36 Kr +4 +2				
37 Rb +1	38 Sr +2	39 Y +3	40 Zr +4	41 Nb +5 +4	42 Mo +6 +4 +3	43 Tc +7 +6 +4	44 Ru +8 +6 +4 +3	45 Rh +4 +3 +2	46 Pd +4 +2	47 Ag +1	48 Cd +2	49 In +3	50 Sn +4 +2	51 Sb +5 +3 -3	52 Te +6 +4 -2	53 I +7 +5 +3 +1 -1	54 Xe +6 +4 +2				
55 Cs +1	56 Ba +2	57 La +3	72 Hf +4	73 Ta +5	74 W +6 +4	75 Re +7 +6 +4	76 Os +8 +4	77 Ir +4 +3	78 Pt +4 +2	79 Au +3 +1	80 Hg +2 +1	81 Tl +3 +1	82 Pb +4 +2	83 Bi +5 +3	84 Po +2	85 At -1	86 Rn				

3-4 تفاعلات التأكسد والاختزال Redox Reactions

تمثل تفاعلات التأكسد والاختزال نوعاً مهماً من التفاعلات الكيميائية. فالطاقة الناتجة من احتراق الوقود بأنواعه، والتيار الكهربائي الذي نحصل عليه من البطاريات وصدأ الحديد كلها أنواع لتفاعلات التأكسد والاختزال، [الشكل (2-4)].

تتضمن تفاعلات التأكسد والاختزال انتقال للإلكترونات. وكان أول تعريف لعملية التأكسد والاختزال هي فقدان أو اكتساب الأوكسجين، على التوالي لكن هذا التعريف أصبح قديماً رغم صحته، يعرف التأكسد والاختزال على النحو الآتي:

التأكسد (Oxidation): عبارة عن تغير كيميائي يصحبه فقدان في الإلكترونات من ذرة أو مجموعة من الذرات ويؤدي لزيادة في أعداد التأكسد. ففي التفاعل التالي الذي يتضمن تكوين أيونات الصوديوم وأيونات الكلوريد في شبكة بلورية من خلال التفاعل الباعث للحرارة كما في المعادلة الكيميائية الآتية:

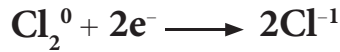


يمثل تكون ايونات الصوديوم عملية تاكسد لان كل ذرة صوديوم فقدت الكترونا لتصبح ايوناً من الصوديوم. تُمثل حالة الاكسدة بوضع عدد التاكسد فوق رمز الذرة او الايون:



نلاحظ من هذه المعادلة تغيير عدد التاكسد للصوديوم من (0) وهو عدد تاكسد العنصر الحر الى (+1) وهو عدد تاكسد ايون الصوديوم، اي ان ذرة الصوديوم تأكسدت الى ايون الصوديوم وزاد عدد تاكسدها بمقدار (+1).

الاختزال (Reduction): هو عبارة عن تغيير كيميائي تكتسب فيه الذرة أو مجموعة من الذرات إلكترونات يصاحبها نقصان في عدد التأكسد للعنصر، فسلوك الكلور في تفاعله مع الصوديوم في التفاعل اعلاه بأن تكتسب كل ذرة كلور الكترونًا واحدًا وينقص عدد تاكسدها من الصفر الى (-1) يعتبر اختزالاً:



فالصنف المشترك في التفاعل الذي يقل فيه عدد التاكسد هو الذي قد تم اختزاله، فذرة الكلور التي قل عدد تاكسدها من الصفر الى (-1) قد اختزلت الى ايون كلوريد. لا يمكن أن تحدث عملية التاكسد دون حدوث عملية اختزال مرافقة لها، لان المادة التي تتأكسد تقابلها مادة تختزل. ويكون العدد الكلي للالكترونات المفقودة نتيجة التاكسد مساويا لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال. ونحصل على التفاعل العام لعملية التأكسد والاختزال بعد جمع معادلتى التأكسد والاختزال كما هو مبين في المعادلة التالية بعد حذف عدد الالكترونات المفقودة نتيجة التاكسد والتي تكون مساوية لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال.



يدعى هذا التفاعل بتفاعل تاكسد واختزال ويحصل فيه انتقال الالكترونات من ذرة الى أخرى. فالذرة التي تفقد الالكترونات يقال عنها تأكسدت. اما التي تكتسب الالكترونات فيقال عنها اختزلت. وعليه، ففي هذا التفاعل تأكسدت ذرة الصوديوم، بينما اختزلت ذرة الكلور.

ومما ذكر اعلاه نلاحظ ان معرفة اعداد التأكسد تساعدنا بسرعة في الحكم فيما اذا كان تفاعل ما هو تفاعل تاكسد ام غير ذلك. ويمكن متابعة اعداد التاكسد للعناصر المشمولة في هذا التفاعل. لنلاحظ التفاعل التالي بين خامس كلوريد الفسفور والماء:

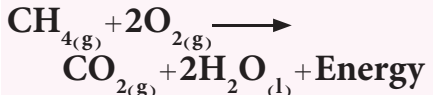


لا يُعتبر هذا التفاعل تفاعل تاكسد واختزال وذلك لعدم حدوث تغيير في اعداد التأكسد للعناصر المشمولة فيه. بينما نستطيع ان نحكم على تفاعل عنصر النحاس مع حامض النتريك المركز المبين في المعادلة الاتية:



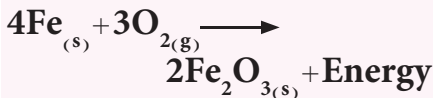
الشكل 2-4

(أ) احتراق الميثان تفاعل تاكسد واختزال



(ب) تاكسد الحديد (صدا الحديد)

تفاعل تاكسد واختزال



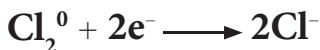
بسهولة على انه تفاعل تأكسد واختزال وذلك من ملاحظة التغير في اعداد التأكسد للنحاس والنتروجين. فذرة النحاس تغير عدد تأكسدها من (0) الى (+2) لذا فقد عانت تأكسداً بفقدانها الكترونين، بينما تغير عدد تأكسد ذرة النتروجين من (+5) الى (+4) اي انها اكتسبت الكتروناً واحداً وعانت اختزالاً. يمكن توضيح تفاعل الكربون مع الكبريت لتكوين كبريتيد الكربون والذي فيه يتأكسد الكربون ويختزل الكبريت حسب الشكل المجاور . يمكن توضيح فقدان الالكترونات او اكتسابها في معادلة تفاعل التاكسد والاختزال اذا قسمناه الى نصفين: نصف تفاعل (تاكسد) و نصف تفاعل (اختزال)، فتفاعل الصوديوم مع الكلور:



يمكن تقسيمه الى نصفين:



وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة اولاً، وعليه يُضرب نصف تفاعل التأكسد $2 \times$ لنحصل على:



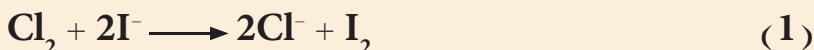
ويجمع المعادلتين بعد حذف عدد الالكترونات المتساوية من الطرفين نحصل على التفاعل العام:



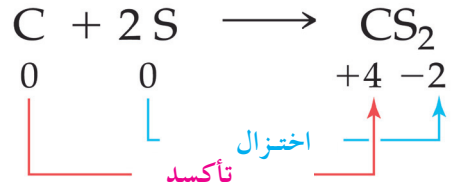
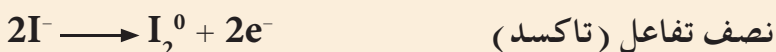
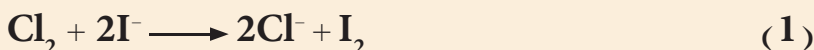
فالصوديوم زاد عدد تأكسده من (صفر الى +1) فالعملية تدعى تأكسداً. والكلور قل عدد تأكسده من (صفر الى -1) فالعملية تدعى اختزالاً. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تأكسد واختزال.

مثال 4-2

حدد الذرات التي تعاني تاكسداً وتلك التي تعاني اختزالاً في التفاعلات التالية مع كتابة انصاف التفاعل للتاكسد والاختزال.



الحل:



النتيجة!

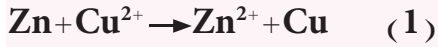
يجب ملاحظة ان الالكترونات المفقودة تكتب في طرف النواتج (في الطرف الايمن من المعادلة)، بينما تكتب الالكترونات المكتسبة في طرف المتفاعلات (الطرف الايسر من المعادلة).

وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة، ولأنها متساوية، لذا نحصل على التفاعل العام:

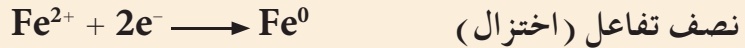
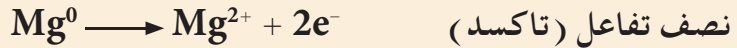


تمرين 2-4

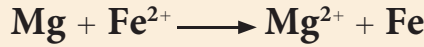
حدد الذرات التي تعاني تأكسداً وتلك التي تعاني اختزالاً في التفاعلات التالية مع كتابة انصاف التفاعل للتاكسد والاختزال.



فاليود زاد عدد تأكسده من (-1 الى صفر) فالعملية تدعى تأكسداً. وقل عدد تأكسد الكلور من (صفر الى -1) فالعملية تدعى اختزالاً. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تأكسد واختزال.



وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة أولاً، ولأنها متساوية في هذه الحالة، لذا نحصل على التفاعل العام:

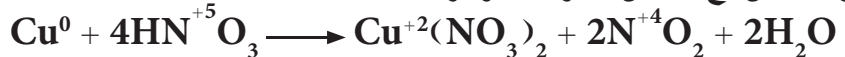


فالمغنيسيوم زاد عدد تأكسده من (صفر الى +2) فالعملية تدعى تأكسداً. وقل عدد تأكسد الحديد من (+2 الى صفر) فالعملية تدعى اختزالاً. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تأكسد واختزال.

4-4 العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة

1-4-4 العامل المختزل Reducing Agent

يعرف العامل المختزل على أنه مادة لها القدرة على اختزال مادة أخرى. والعامل المختزل يفقد الالكترونات ويزداد عدد تأكسده خلال تفاعل التاكسد والاختزال، لذلك يكون العامل المختزل هي المادة التي تتأكسد. فمثلاً في تفاعل عنصر النحاس مع حامض النتريك المركز



النحاس هو العامل المختزل والذي يتأكسد بسبب فقدان الذرة الواحدة منه الكترولين ويزداد عدد تأكسده من 0 إلى +2.

2-4-4 العامل المؤكسد Oxidizing Agent

يعرف العامل المؤكسد على أنه المادة التي لها القدرة على أكسدة مادة أخرى. والعامل المؤكسد يكتسب الالكترونات ويقل عدد تأكسده خلال تفاعل التاكسد والاختزال، لذلك يكون العامل المؤكسد هو المادة التي تم إختزالها، ففي المثال اعلاه يُعدُّ حامض النتريك هو العامل المؤكسد لان عدد تأكسد النتروجين فيه يتغير من +5 الى +4 في ثنائي أو كسيد النتروجين بسبب اكتساب ذرة النتروجين الكترونياً واحداً. وعليه يمكن القول كالآتي:

العامل المختزل

العامل المؤكسد

المادة التي تتأكسد وتسبب اختزالاً لمادة أخرى

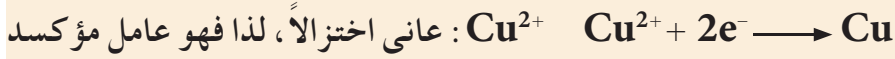
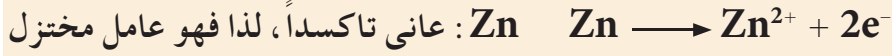
المادة التي تُختزل وتسبب تأكسداً لمادة أخرى

مثال 3-4

حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الآتية :



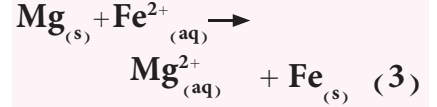
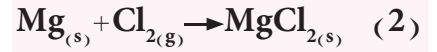
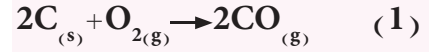
الحل:



تمرين 3-4

حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل

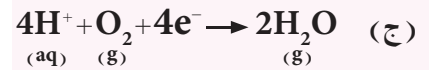
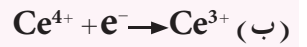
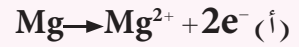
في كل من التفاعلات الآتية :



تمرين 4-4

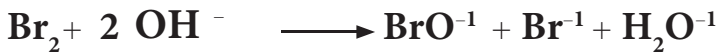
هل يحتاج حدوث انصاف التفاعلات

الآتية لعامل مؤكسد ام مختزل ولماذا؟



5-4 التاكسد والاختزال الذاتي

تفاعل يحدث فيه تفاعلات تاكسد واختزال لنفس الذرة كالتفاعل الآتي :



تاكسد Br_2 الى BrO^- حيث تغير عدد تاكسده من صفر الى + 1

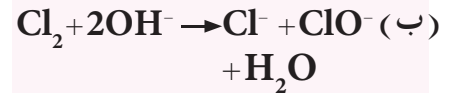


اختزال Br_2 الى Br^- حيث تغير عدد تاكسده من صفر الى - 1

تمرين 5-4

حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل

في التفاعلات التالية وبين ذلك؟



6-4 موازنة معادلات التاكسد والاختزال

Balancing Redox Equations

تستخدم المعادلة الكيميائية للتعبير عن التفاعل الكيميائي ولاهيتها في الحسابات الكيميائية والكيمياء الصناعية، لا بد من كتابتها موازنة لتحقيق قانوني حفظ المادة وحفظ الشحنة.

ومن اهم الطرائق التي تفيد في موازنة المعادلات هي :

1- طريقة المحاولة والخطأ.

2- طريقة نصف التفاعل.

3- طريقة موازنة المعادلات بوسط حامضي.

4- طريقة موازنة المعادلات بوسط قاعدي.

6-4- أ طريقة نصف التفاعل Half- Reaction Method

يتم الموازنة بهذه الطريقة بتقسيم التفاعل الى نصفين تفاعل الاكسدة والاختزال من خلال تعيين اعداد التأكسد. نوازن كل نصف تفاعل من حيث اعداد الذرات (تحقيق قانون حفظ الكتلة) ثم موازنتها من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب (قانون حفظ الشحنة) ثم نجمع نصف التفاعل على شرط ان يكون عدد الالكترونات المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة يساوي عدد الالكترونات المكتسبة في نصف تفاعل الاختزال ثم نجمع المعادلتين بعد ذلك والنتيجة يمثل المعادلة الاساسية للتفاعل الموزونة.

مثال 4-4

زن المعادلة الاتية بطريقة نصف التفاعل .



الحل:

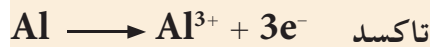
1- نقسم التفاعل الى نصفين التفاعل نصف تفاعل تاكسد (زيادة عدد التاكسد) نصف تفاعل اختزال (نقصان عدد التاكسد) .



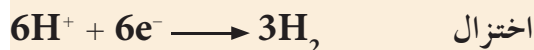
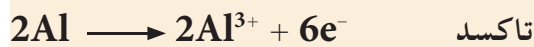
2- نوازن اعداد الذرات في كل من نصف التفاعل (قانون حفظ الكتلة)



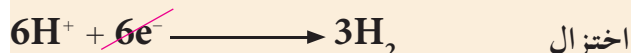
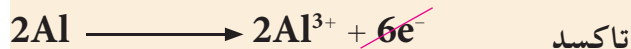
3- نوازن الشحنات باضافة الالكترونات (يكون مجموع الشحنات في يسار المعادلة مساوياً لعدد الشحنات في يمين المعادلة)



4- نلاحظ عدد الالكترونات غير متساوي في كلا المعادلتين لذا نقوم بمساواة اعداد الالكترونات وذلك بضرب معادلة التاكسد بالعدد (2) اما معادلة الاختزال بالعدد (3)



5- نجمع المعادلتين

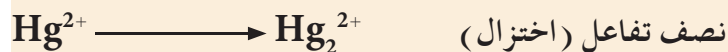
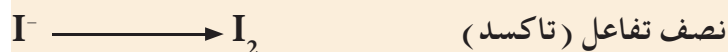


زن المعادلة الاتية بطريقة نصف التفاعل

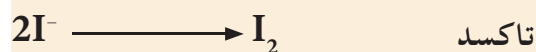


الحل:

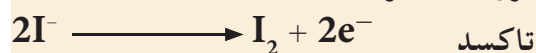
1- نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل



2- نوازن اعداد الذرات

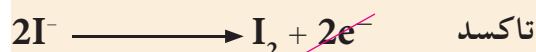


3- نوازن الشحنات باضافة الالكترونات للطرف المناسب



4- نلاحظ عدد الالكترونات متساوي اي عدد الالكترونات المفقودة يساوي عدد

الالكترونات المفقودة لذا لا نحتاج لضرب اي من المعادلتين لذا نجمع المعادلتين

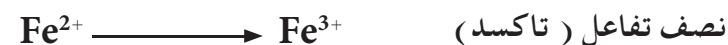


6-4- ب- طريقة نصف التفاعل بوسط حامضي

هناك عدد من التفاعلات تحدث في المحاليل الحامضية والقاعدية وللتعرف على موازنة المعادلات في وسط حامضي سندرس المثال الاتي:



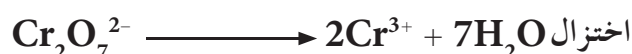
1- نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل



2- نوازن اعداد الذرات في كل من نصفي التفاعل (عدا O و H)



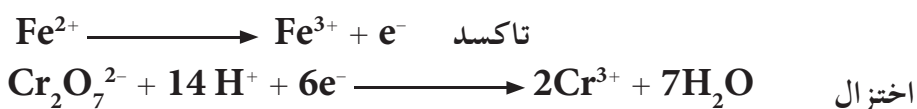
3- نوازن ذرات الاوكسجين باضافة جزيئات ماء بعدد ذرات الاوكسجين



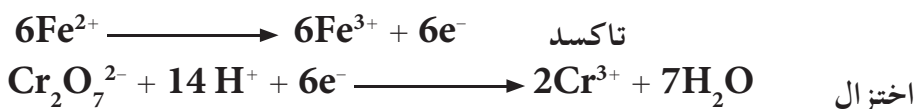
4- نوازن عدد ذرات الهيدروجين باضافة ايونات الهيدروجين H^+



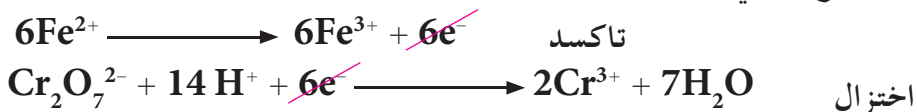
5- نوازن عدد الشحنات



6- نساوي بين عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة



7- نجمع نصفي التفاعل



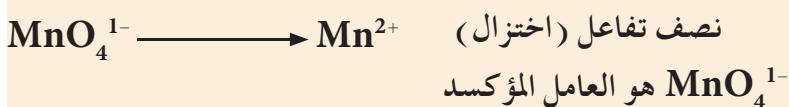
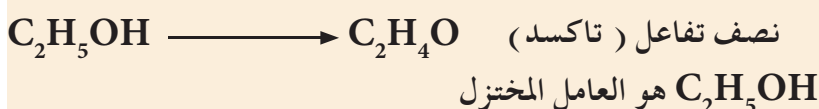
مثال 4-6

زن المعادلة الاتية بطريقة نصف التفاعل في وسط حامضي ثم حدد العوامل المؤكسدة والمختزلة.



الحل:

1- نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل



2- نوازن اعداد الذرات في كل من نصفي التفاعل (عدا H و O)



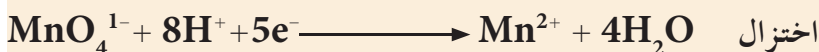
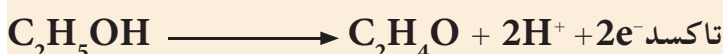
3- نوازن ذرات الاوكسجين باضافة جزيئات ماء بعدد ذرات الاوكسجين



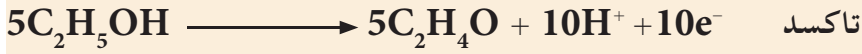
4- نوازن عدد ذرات الهيدروجين باضافة ايونات الهيدروجين H⁺



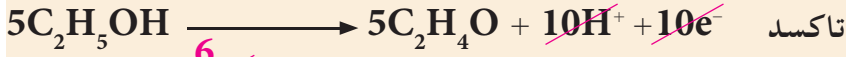
5- نوازن عدد الشحنات



6- نساوي بين عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة



7- نجمع المعادلتين



معادلة التاكسد والاختزال

4-6 - ج طريقة نصف التفاعل بوسط قاعدي

لموازنة معادلات التاكسد والاختزال في الوسط القاعدي نضيف الخطوات التالية

بعد اكمال الموازنة في الوسط الحامضي :

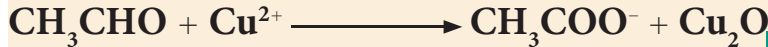
أ) نضيف ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية بشرط أن تتساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ .

ب) نجمع (ندمج) ايونات H^+ و OH^- اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء.

ج) نختصر اخيراً جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة.

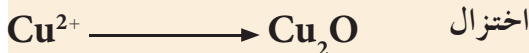
مثال 4-7

زن المعادلة الاتية بطريقة نصف التفاعل بوسط قاعدي

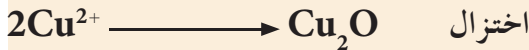
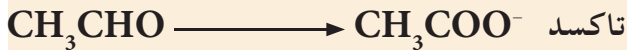


الحل:

1- نقسم التفاعل الى نصفين تفاعل



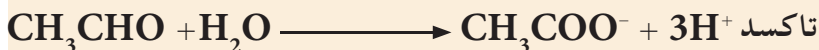
2- نوازن اعداد الذرات في كل من نصفين التفاعل (عدا H و O)



3- نوازن ذرات الاوكسجين باضافة جزيئات الماء



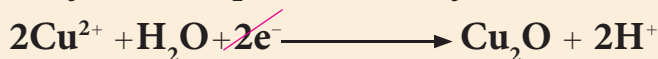
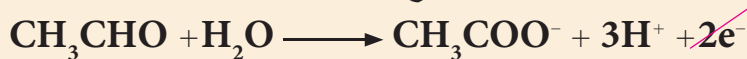
4- نوازن عدد ذرات الهيدروجين باضافة ايونات الهيدروجين H^+



5- نوازن عدد الشحنات



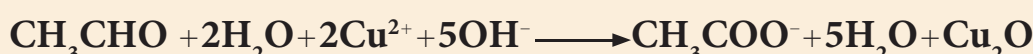
6- نلاحظ ان عدد الالكترونات المفقودة في نصف تفاعل (التاكسد) يساوي عددها في نصف تفاعل (الاختزال) لذا نجمع المعادلتين



7- نضيف عدد من ايونات OH^- لطرفي المعادلة مساوي لعدد ايونات H^+



8- نجمع ايونات OH^- و H^+ لتشكيل جزيئات ماء

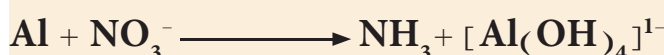


9- نقوم بحذف جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة



مثال 4-8

زن المعادلة الاتية بطريقة نصف التفاعل بوسط قاعدي

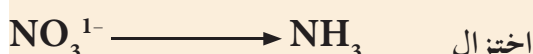


الحل:

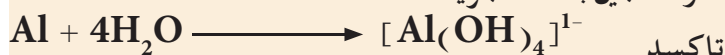
1- نقسم التفاعل الى نصفين تفاعل



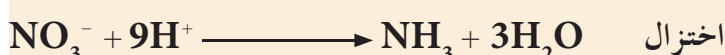
2- نوازن عدد الذرات في كل من نصفين التفاعل (عدا O و H)



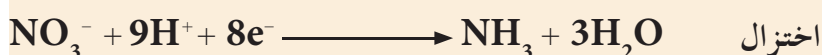
3- نوازن ذرات الاوكسجين باضافة جزيئات الماء



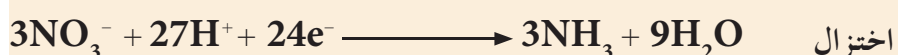
4- نوازن عدد ذرات الهيدروجين باضافة ايونات الهيدروجين H^+

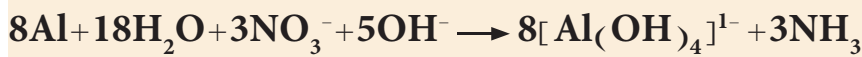
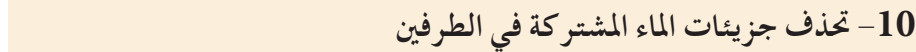
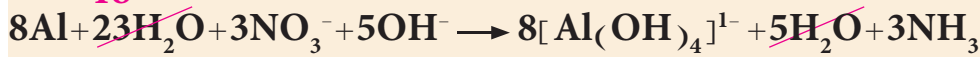
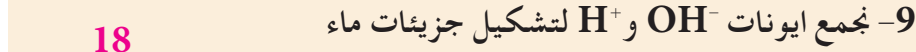
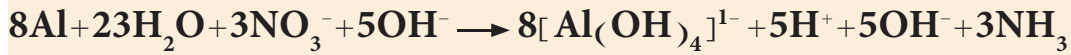
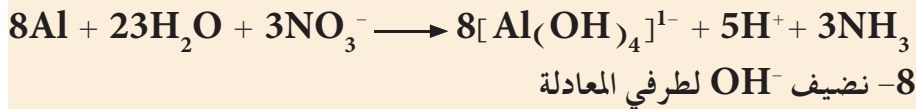
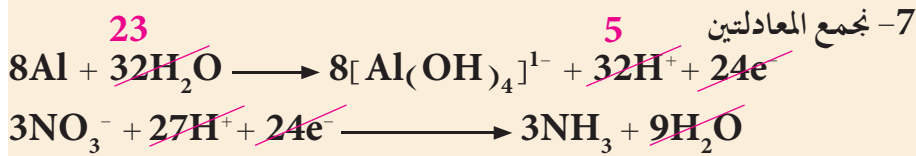


5- نوازن عدد الشحنات



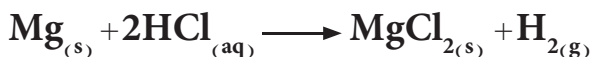
6- نساوي بين عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة





4-7 الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells

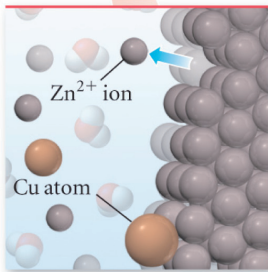
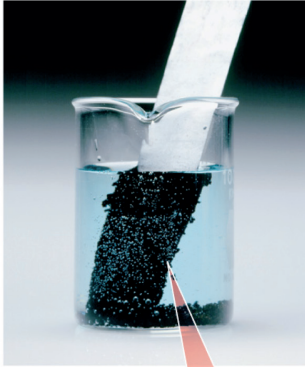
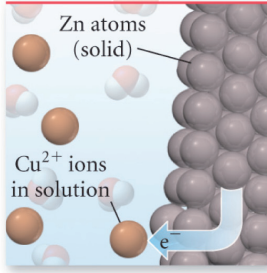
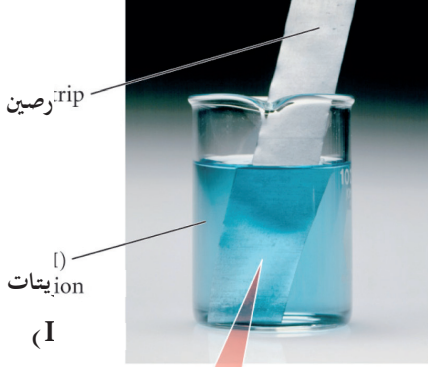
عند دراستنا لتفاعلات التأكسد والاختزال، نلاحظ أن بعضاً منها يحدث بشكل تلقائي كتفاعل شريط من المغنيسيوم مع حامض الهيدروكلوريك المخفف حيث نلاحظ حدوث تفاعل سريع يصاحبه تصاعد غاز الهيدروجين.



بينما لا تحدث بعض هذه التفاعلات بصورة تلقائية، وعلى سبيل المثال، لا يتحلل الماء الى عناصره الاساسية المكون منها وهي الهيدروجين والاكسجين الا بتزويده بطاقة خارجية. فما علاقة تفاعلات التأكسد والاختزال التلقائية وغير التلقائية بالطاقة الكهربائية؟ وما علاقة هذه التفاعلات مع الخلايا الكهروكيميائية؟ تتكون الخلية الكهروكيميائية عادة من قطبين، يسمى احدهما القطب الموجب او الانود (Anode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية التأكسد والذي يكون مصدراً للالكترونات، اما القطب الثاني فهو القطب السالب ويدعى بالكاثود (Cathode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال والذي تتحول اليه الالكترونات المنتقلة من القطب الموجب من خلال سلك خارجي (دائرة خارجية). ويكون كلا القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته في تفاعلات الاكسدة والاختزال التي تجري على سطحي القطبين.

تقسم الخلايا الكهروكيميائية الى نوعين: الخلايا الكلفانية او الفولتائية والخلايا الكتروليتية مثل خلية التحليل الكهربائي (الطلاء الكهربائي).

8-4 الخلايا الكلفانية



هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية من خلال تفاعل كيميائي يجري تلقائياً، لتوليد تيار كهربائي. وتسمى مثل هذه الخلايا بالخلايا الكلفانية او الخلايا الفولتائية، وهذه الاسماء مشتقة من اسمي عالين ايطاليين هما ليوجي كلفاني (Luigi Galvani) واليساندرو فولتا (Alessandro Volta) حيث هما أول من صمما هذه الخلايا. إن البطاريات (النضائــــــــــــد) (Battries) هي نوع من انواع الخلايا الكلفانية. وقبل الخوض في مجال وصف ما يجري في الخلايا الكلفانية نأخذ المثال الآتي: عند غمر لوح من الخارصين Zn في محلول كبريتات النحاس يبدأ بالتآكل والاضمحلال ويصاحب ذلك زيادة في تركيز ايونات الخارصين، أي: حدوث تفاعل تلقائي وبنفس الوقت تبدأ طبقة اسفنجية بنية اللون (عنصر النحاس) باكساء الخارصين و يترسب قسم من هذا النحاس في قعر الاناء ويبدأ اللون الازرق للمحلول بالاضمحلال نتيجة لنقصان تركيز ايونات النحاس في المحلول حتى يصبح عديم اللون [الشكل (3-4)]، كما في التفاعل الآتي:



والملاحظة ان ايونات SO_4^{-2} لم تعان تغيراً في عدد تأكسدها (اي انها لم تشترك في التفاعل) لذا يمكن كتابة التفاعل أعلاه بالشكل المبسط الآتي:



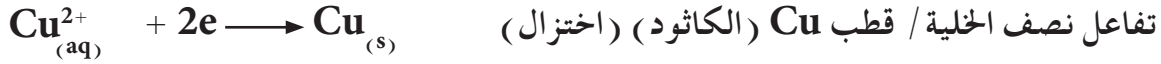
إن من أشهر وأبسط الخلايا الكلفانية هي خلية دانيال (Danil Cell) والموضحة مكوناتها الاساسية في الشكل (4-4). حيث يغمر لوح من الخارصين Zn في محلول كبريتات الخارصين ZnSO_4 ، ويغمر لوح من النحاس Cu في محلول كبريتات النحاس CuSO_4 . وتعمل الخلية على مبدأ تاكسد Zn الى Zn^{2+} واختزال Cu^{2+} الى Cu والذي يمكن أن يحدث آتياً في وعائين منفصلين مع انتقال للالكترونات بين القطبين من خلال سلك خارجي. يدعى لوحا الخارصين والنحاس بالاقطاب (Electrodes). يعرف قطب العنصر بأنه ذلك العنصر المغمور في محلول أيوناته، أو في حالة تماس مع محلول يحتوي على أيونات ذلك العنصر. والترتيب الخاص كما مبين في الشكل (4-4) لاقطاب Zn و Cu في محاليل CuSO_4 و ZnSO_4 يسمى بخلية دانيال.

ومن التعريف الذي سبق ذكره يسمى القطب الموجب (لوح الخارصين) بالانود (Anode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية التاكسد والذي يكون مصدرا للالكترونات. ويسمى القطب السالب بالكاثود (Cathode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال الذي تتحول اليه الالكترونات المنتقلة من قطب الانود الى قطعة النحاس (قطب النحاس) من خلال السلك الخارجي،

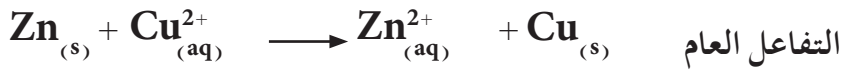
الشكل 3-4

التفاعلات التي تحدث عند غمر لوح الخارصين في محلول كبريتات النحاس.

حيث تتفاعل مع أيونات النحاس Cu^{2+} في المحلول لتنتج ذرات النحاس التي تترسب على سطح القطب السالب. في خلية دانيال تسمى تفاعلات التأكسد والاختزال بتفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وهي:



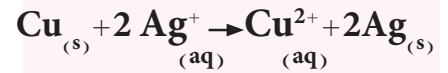
نلاحظ ان كل ذرة خارصين Zn فقدت الكترونين (عانت تأكسدا) لتعطي ايون الخارصين Zn^{2+} كما ان ايون النحاس Cu^{2+} اكتسب الكترونين (عانى اختزالاً) لينتج ذرة النحاس Cu. ونحصل على التفاعل العام للخلية عند جمع تفاعلي نصفي الخلية وذلك بعد مساواة عدد الالكترونات المكتسبة والمفقودة (وفي هذا المثال نرى ان العدد متساو) والتفاعل العام للخلية لا يحتوي على الالكترونات:



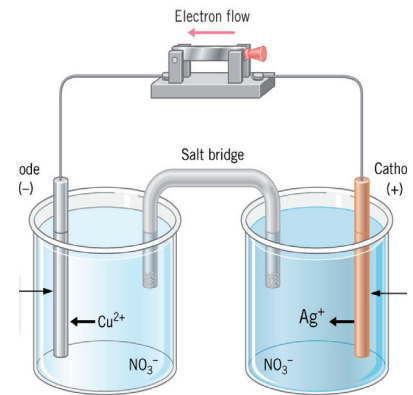
ويجب ملاحظة أنه لولا فصل محلولي كبريتات النحاس عن كبريتات الخارصين عن بعضهما لتفاعلت أيونات (Cu^{2+}) مع لوح الخارصين مباشرة كما سبق أن تمت الإشارة الى ذلك، وعندها لا يمكن الحصول على اي تيار كهربائي خلال السلك الخارجي. ولاكمال الدائرة الكهربائية، يجب توصيل المحلولين بوسط جرياني يمكن للايونات السالبة والموجبة ان تتحرك من خلاله من وعاء احد الاقطاب الى وعاء القطب الاخر. يسمى هذا المتطلب بالجسر الملحي (Salt bridge)، وهو عبارة عن انبوب زجاجي على شكل حرف U مقلوب يحتوي على محلول كتروليتي خامل لا يتغير كيميائياً خلال العملية يُثبت بداخل الانبوب بمادة الاكار (Ager) (ان مادة الاكار مادة صمغية يُحصل عليها من الطبيعة ولها استخدامات متعددة حيث تصبح سائلة عند تسخينها وتتصلب في درجة حرارة الغرفة). ومن المركبات المستعملة للماء الجسر الملحي هي KCl او KNO_3 او K_2SO_4 . وحالما تتم تكملة الدائرة الكهربائية يبدأ التفاعل تلقائياً ويستمر التفاعل طالما لم تستهلك قطعة الخارصين بشكل تام او ينفذ تركيز ايونات النحاس، وتنتقل الالكترونات من قطب الخارصين الموجب (ذرات الخارصين) عبر السلك الموصل الخارجي نتيجة لنحول ذرات الخارصين الى ايونات موجبة Zn^{2+} وتدخل المحلول الى قطب النحاس حيث تحصل عملية اختزال لايوناته. اما ايونات الكبريتات SO_4^{2-} التي بقيت في المحلول فتنقل عبر الجسر الملحي الى محلول كبريتات الخارصين (نتيجة للزيادة الحاصلة في عدد الشحنات الموجبة في المحلول)، بينما تنتقل ايونات البوتاسيوم K^+ من الجسر الملحي الى كبريتات النحاس (بمعنى ابسط تنتقل الايونات السالبة باتجاه القطب الموجب

تمرين 9-4

اذا علمت ان التفاعل التالي يحدث بصورة تلقائية في الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل ادناه:

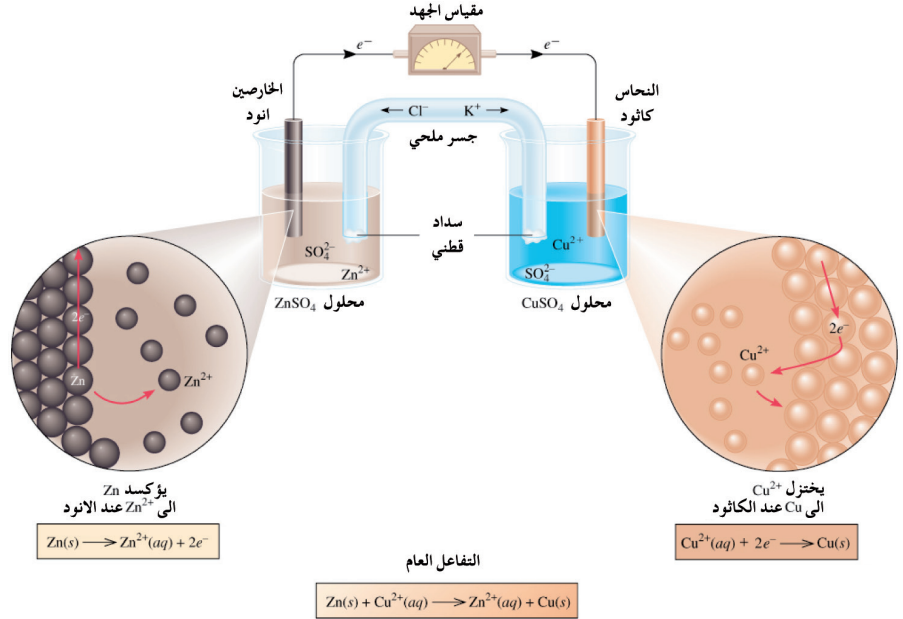


ا- اكتب تفاعلات نصفي الخلية.



ب- وضح اتجاه سريان الالكترونات عبر السلك الخارجي واتجاه حركة الايونات عبر الجسر الملحي المملوء بمحلول KNO_3 .

الانود بينما تنتقل الايونات الموجبة باتجاه القطب السالب الكاثود). فالتوصيل الكهربائي يتم عبر انتقال الالكترونات في الدائرة الخارجية (السلك الموصل) بينما في الدائرة الداخلية (الجسر الملحي) يتم من خلال حركة انتقال الايونات.



9-4 جهد الخلية الكلفانية Galvanic Cell Potential

يسري التيار الكهربائي من الانود باتجاه الكاثود بسبب الفرق بين الجهد الكهربائي للقطبين. وهذا السريان للتيار الكهربائي مشابه لسقوط الماء من الشلال بتأثير الطاقة الكامنة التي يمتلكها الماء، او سريان الغاز من منطقة ضغط عالٍ الى منطقة ضغط واطئ. يعرف جهد القطب بانه فرق الجهد الحاصل بين لوح العنصر ومحلل آيوناته ويقسم الى قسمين :

1- جهد التأكسد (Oxidation potential) :

مقدار ميل المادة نحو فقدان الالكترونات .

2- جهد الاختزال (Reduction potential) :

مقدار ميل المادة نحو اكتساب الالكترونات .

يسمى الجهد بين قطبي الخلية الكلفانية بجهد الخلية (Cell potential) ويرمز له بالرمز (E). ويسمى جهد الخلية بمصطلح شائع اخر القوة الدافعة الكهربائية للخلية ويرمز له بالرمز (emf) وتعني القوة الدافعة الكهربائية وهي مشتقة من كلمة (Electromotive force) وبالرغم من دلالة الاسم فهو مقياس للجهد وليس للقوة. يقاس جهد الخلية بمقياس يدعى مقياس الجهد او الفولتميتر (Voltmeter) [الشكل (4-5)]. وسنرى فيما بعد أن جهد الخلية لايعتمد فقط على طبيعة الاقطاب او الايونات وانما يعتمد ايضا على تراكيز الايونات ودرجة الحرارة التي تعمل عندها الخلية.



الشكل 4-5

مقياس الجهد (الفولتميتر) الذي يستخدم لقياس جهد الخلية (القوة الدافعة الكهربائية للخلية)

يعرف جهد الخلية بأنه أكبر قيمة لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخلية الكلفانية. ويرمز لجهد الخلية بالرمز E_{cell} (cell تعني خلية). لذا فجهد الخلية هو مقياس للقوة الدافعة للتفاعل الحاصل في الخلية. يعتمد جهد الخلية على جهدي قطب التأكسد (الانود) وقطب الاختزال (الكاثود). فاذا رمزنا لجهد التأكسد بالرمز E_{ox} (من oxidation وتعني تأكسد)، ورمزنا لجهد الاختزال بالرمز E_{red} (من reduction وتعني اختزال). فان جهد الخلية يساوي المجموع الجبري لجهدي التأكسد والاختزال وعلى الشكل الآتي:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}} \quad (1)$$

ولكون عملية التأكسد تحدث عند الانود فيمكن أن نرمز لجهد التأكسد بدلاً من E_{ox} بالرمز E_{anode} ، وتجري عملية الاختزال عند الكاثود لذا يمكن أن نرمز لجهد الاختزال بدلاً من E_{red} بالرمز E_{cathode} . لذا يمكن إعادة كتابة المعادلة (1) أعلاه على الصورة الآتية:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{anode}} + E_{\text{cathode}} \quad (2)$$

عند قياس جهد الخلية عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm وعندما تكون التراكيز المولارية للأيونات في محاليل القطبين تساوي $(1 \text{ mol/L}$ أو $1 \text{ M})$ ، يسمى الجهد المقاس بجهد الخلية القياسي $(\text{Standard cell potential})$ ويرمز لجهد الخلية القياسي بالرمز E°_{cell} وتسمى جهود الأقطاب تحت نفس هذه الظروف بجهود الأقطاب القياسية ويرمز لها بالرموز E°_{anode} و $E^{\circ}_{\text{cathode}}$. وعليه يمكن إعادة كتابة المعادلة (2) للحالة القياسية على الشكل الآتي:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{anode}} + E^{\circ}_{\text{cathode}} \quad (3)$$

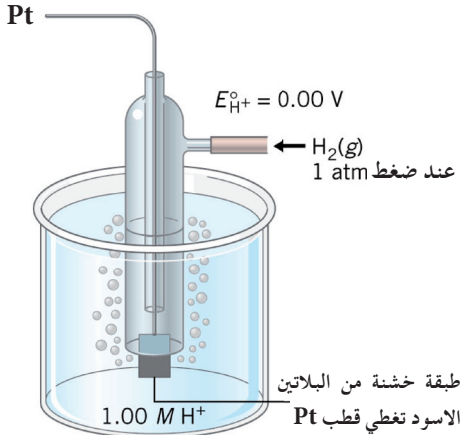
ان وحدة قياس الجهد الكهربائي هي الفولت (Volt) ويرمز له بالرمز (V).

1-9-4 قياس جهود الأقطاب

كما لاحظنا أعلاه ان قياس جهد الخلية القياسي E°_{cell} يتطلب قياس جهود أقطاب التأكسد والاختزال تحت الظروف القياسية. والسؤال انه كيف يتم قياس جهد القطب لو حده؟ وذلك لانه لا يمكن عمل خلية من قطب واحد وقياس جهدها، لذا لابد من وجود قطب مرجع (Reference electrode) لقياس جهود الأقطاب الأخرى نسبة إليه. وهناك انواع مختلفة من الأقطاب يمكن استخدامها كأقطاب مرجعية لقياس جهود الأقطاب الأخرى ومن أهمها قطب الهيدروجين القياسي.

4-9-2 قطب الهيدروجين القياسي

لقد تم اختيار قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع (ذو جهد قياسي معلوم). وتم اختيار قطب الهيدروجين لانه عنصر نشاطه الكيميائي متوسط بين العناصر فيمكن استخدامه كقطب انود او كاثود. يتكون قطب الهيدروجين القياسي من انبوبة زجاجية يمرر بها غاز الهيدروجين على شكل فقاعات بضغط مقداره 1 atm وعند درجة حرارة 25 °C في محلول يحتوي على ايونات H⁺ مثل محلول HCl ويكون تركيزه (1 M). تحتوي الانبوبة الزجاجية في اسفلها على قطعة من البلاتين مغطاة بطبقة خشنة من البلاتين الاسود متصلة بسلك من البلاتين. ويستخدم عنصر البلاتين لصنع هذا النوع من الاقطاب لانه مادة خاملة لا تعاني تأكسداً واختزالاً تحت الظروف التي يستخدم بها ولكنها اسود تغطي قطب Pt تقوم بمهمتين:



الشكل 4-6

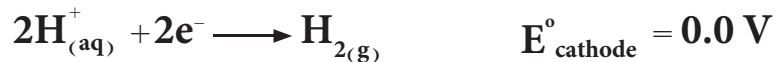
قطب الهيدروجين القياسي

- أ- توفير سطح للقطب يمكن تفكك جزيئات الهيدروجين عليه.
- ب- توفير وسيلة لحدوث توصيل كهربائي مع الدائرة الخارجية.

يوضح الشكل (4-6) قطب الهيدروجين القياسي. يرمز لقطب الهيدروجين القياس بالرمز (SHE) وهذا مشتق من الاحرف الاولى للكلمات (Standard Hydrogen Electrode). ولقد تم الاتفاق في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) على افتراض ان يكون جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفر فولت ($E_{H_2}^{\circ} = 0.0 \text{ V}$). ان التفاعل الذي يحدث على قطب الهيدروجين القياسي اذا تم استخدامه كأنود (تأكسد) هو كالاتي:



اما اذا استخدم ككاثود (اختزال) فتفاعله يكون:



4-9-3 جهود الاقطاب القياسية

يمكن استخدام قطب الهيدروجين القياسي لقياس الجهود القياسية للاقطاب الاخرى، فعندما يربط هذا القطب مع اي قطب اخر لعمل خلية، سيكون جهد الخلية القياسي مساوياً الى مجموع الجهود القياسي لقطب العنصر مضافاً له جهد قطب الهيدروجين القياسي. وبما ان قيمة جهد (SHE) يساوي صفراً، فمعنى هذا ان الجهد القياسي لقطب العنصر يساوي جهد الخلية نفسها. وعلى هذا الاساس تم قياس جهود الاختزال القياسية لاقطاب جميع العناصر، وتم ترتيب هذه الجهود في جدول يعرف باسم جدول جهود الاختزال القياسية. يبين الجدول (4-2) تفاعلات الاختزال لانصاف الخلايا لمختلف الاقطاب وجهود اختزالها القياسية.

$F_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2F_{(aq)}^-$	+2.87
$H_2O_{2(aq)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$Au_{(aq)}^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au_{(s)}$	+1.50
$Cl_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2Cl_{(aq)}^-$	+1.36
$O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_{2(l)} + 2e^- \longrightarrow 2Br_{(aq)}^-$	+1.07
$2Hg_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_{2(aq)}^{2+}$	+0.92
$Hg_{2(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg_{(l)}$	+0.85
$Ag_{(aq)}^+ + e^- \longrightarrow Ag_{(s)}$	+0.80
$Fe_{(aq)}^{3+} + e^- \longrightarrow Fe_{(aq)}^{2+}$	+0.77
$I_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow 2I_{(aq)}^-$	+0.53
$O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH_{(aq)}^-$	+0.40
$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$	+0.34
$Sn_{(aq)}^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn_{(aq)}^{2+}$	+0.13
$2H_{(aq)}^+ + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$	0.00
$Pb_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb_{(s)}$	-0.13
$Sn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn_{(s)}$	-0.14
$Ni_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni_{(s)}$	-0.25
$Co_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co_{(s)}$	-0.28
$Cd_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd_{(s)}$	-0.40
$Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe_{(s)}$	-0.44
$Cr_{(aq)}^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr_{(s)}$	-0.74
$Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(aq)}^-$	-0.83
$Mn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn_{(s)}$	-1.18
$Al_{(aq)}^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al_{(s)}$	-1.66
$Be_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Be_{(s)}$	-1.85
$Mg_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg_{(s)}$	-2.37
$Na_{(aq)}^+ + e^- \longrightarrow Na_{(s)}$	-2.71
$Ca_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca_{(s)}$	-2.87
$Ba_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ba_{(s)}$	-2.90
$K_{(aq)}^+ + e^- \longrightarrow K_{(s)}$	-2.93
$Li_{(aq)}^+ + e^- \longrightarrow Li_{(s)}$	-3.05

تزداد القوة كعامل مؤكسد

تزداد القوة كعامل مختزل

ولتوضيح عملية قياس الجهود القياسية للأقطاب باستخدام قطب الهيدروجين القياسي، نأخذ على سبيل المثال خلية مكونة من قطب الخارصين كأنود وقطب الهيدروجين ككاثود والموضحة في الشكل جانباً، فعند قياس جهد الخلية القياسي E°_{cell} لهذه الخلية وحسب العلاقة:

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

وجد ان قيمة E°_{cell} لهذه الخلية تساوي $+0.763 \text{ V}$ وبما ان جهد (SHE) يساوي صفرًا فعليه.

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$0.763 \text{ V} = E^{\circ}_{anode} + 0.0 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{anode} = +0.763 \text{ V}$$

وهذا يعني ان جهد التأكسد القياسي للخارصين يساوي $+0.763 \text{ V}$ ولذلك يكون جهد الاختزال القياسي له مساوياً الى -0.763 V ، اي ان جهد الخلية القياسي يمثل الجهد القياسي لقطب الخارصين لان القطب الاخر مربوط معه هو (SHE).

يمكن استخدام جدول جهود الاختزال القياسية للعناصر لمقارنة قوتها عند استخدامها كعوامل مؤكسدة وعوامل مختزلة، حيث تُعد قيم جهود الاختزال القياسية مقياساً عملياً للقدرة على التأكسد والاختزال. ولابد ان نعرف النقاط التالية المهمة حول هذا الجدول عند استخدامه في الحسابات.

1- قيم الجهود القياسية للأقطاب في الجدول 4-2 تمثل جهود الاختزال القياسية لها.
2- تقل جهود الاختزال القياسية كلما اتجهنا الى اسفل الجدول وهذا يعني زيادة سهولة تأكسدها اي زيادة قوتها كعوامل مختزلة حيث يبدأ من الاعلى لأكبر جهد اختزال $+2.87 \text{ V}$ لعنصر الفلور.



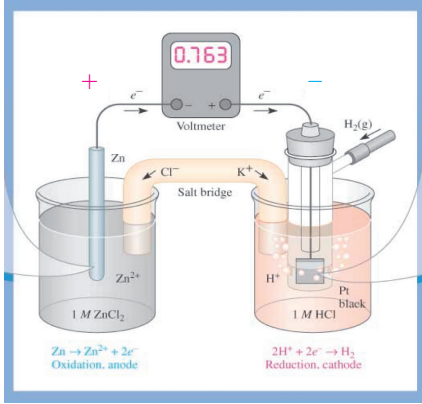
الى الاسفل لاوطاً جهد اختزال -3.04 V لعنصر الليثيوم.



لذا يُعد Li^{+} هو العامل المؤكسد الاضعف لكونه المادة الاضعف في الاختزال. وبالمقابل يكون عنصر F هو العامل المختزل الاضعف لكونه المادة الاضعف في التأكسد.

3- الجهد القياسي لاي خلية يشكل احد اقطابها قطب الهيدروجين القياسي (SHE) يساوي الجهد القياسي لقطب العنصر القياسي مربوط مع قطب الهيدروجين القياسي في الخلية كما موضح في المثال اعلاه.

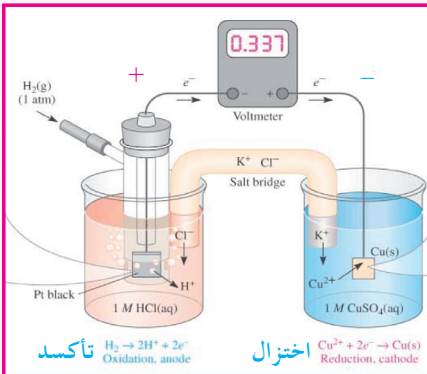
4- ان ميل تفاعل نصف الخلية الذي يحدث عند الانود (تأكسد) في قطب معين (قيمة جهد التأكسد القياسي E°_{anode}) هو عكس ميل تفاعل نصف



قطب الخارصين (الأنود) تأكسد
قطب الهيدروجين (الكاثود) اختزال

تمرين 4-10

للخلية الموضحة في الشكل ادناه المكونة من قطب الهيدروجين كأنود وقطب النحاس ككاثود. احسب الجهد القياسي لقطب النحاس، اذا علمت ان جهد الخلية القياسي الذي تمت قراءته في مقياس الجهد يساوي $+0.337 \text{ V}$.



قطب النحاس (الكاثود) اختزال
قطب الهيدروجين (الأنود) تأكسد

ج : $+0.337 \text{ V}$

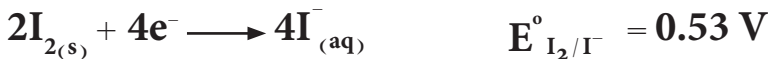
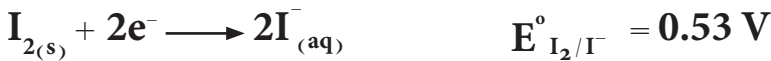
الخلية الذي يحدث عند الكاثود (اختزال) (قيمة جهد الاختزال القياسي $E^{\circ}_{\text{cathode}}$) للقطب نفسه. فعلى سبيل المثال جهد القطب لتفاعل الاختزال لنصف الخلية في قطب الليثيوم يساوي -3.04 V ، فإن جهد القطب لتفاعل التأكسد لنصف الخلية في هذا القطب يساوي $+3.04 \text{ V}$.



4-9-4 حساب جهد الخلية القياسي

عند حساب جهد الخلية القياسي يجب مراعاة النقاط الآتية:

- 1- يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي. بينما يتم اختيار قطب الكاثود للعنصر الذي يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي.
- 2- يجب ان يكون عدد الالكترونات المفقودة عند قطب الانود (عملية التأكسد) مساوياً لعدد الالكترونات المكتسبة عند قطب الكاثود (عملية الاختزال). وفي حال انها غير متساوية فيجب اخذ المضاعف المشترك الأصغر لاعداد الالكترونات حتى يتم حذفها من طرفي تفاعلات نصفي الخلية والحصول على التفاعل العام للخلية الخالي من الالكترونات.
- 3- في حال كون عدد الالكترونات المفقودة في عمليه التأكسد غير مساوية لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال واخذ المضاعف المشترك الأصغر. وعند ضرب طرفي معادلات الاقطاب بعدد معين، فإن قيمة جهد القطب القياسي تبقى ثابتة لا تتغير، وذلك لان الجهد من الخواص المركزة التي لا يعتمد على كمية المادة المشاركة في التفاعل وإنما يعتمد على التركيز المولاري لايونات محلول القطب. فعلى سبيل المثال:



- 4- تفاعلات نصفي الخلية هي تفاعلات انعكاسية، حيث يمكن لاي قطب ان يعمل كأنود او ككاثود، اعتماداً على الظروف التي يستعمل فيها.
- 5- لاستخراج قيمة جهد الخلية القياسي E°_{cell} تكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وتكتب امامها قيم جهودها القياسية ثم تستخدم العلاقة الآتية لحساب E°_{cell} :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{anode}} + E^{\circ}_{\text{cathode}}$$

اما اذا اعطيت جهود الاختزال القياسية وتم اخذها من الجدول مباشرة فيمكن استخدامها كما هي واستخدام العلاقة الآتية:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

انتبه!

الخواص المركزة هي تلك الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة. راجع التعريف في الفصل الاول ص 12.

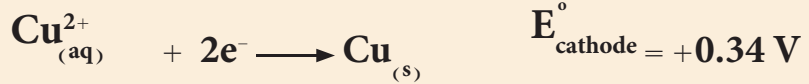
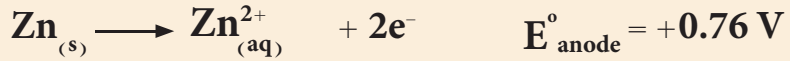
اي ان جهد الخلية القياسي يمثل الفرق بين جهدي الاختزال لقطبي الخلية .
 6- اذا كانت قيمة جهد الخلية القياسي موجبة ($E^{\circ}_{cell} = +$) تكون تفاعلات اقطابها تلقائية. اما اذا كانت قيمة E°_{cell} سالبة ($E^{\circ}_{cell} = -$) فتكون تفاعلات الاقطاب فيها غير تلقائية .

مثال 4-9

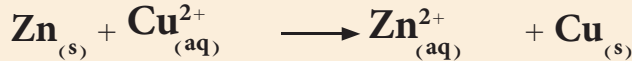
اكتب تفاعلات نصفي خلية دانيال الموضحة في الشكل المجاور وتفاعلها العام، واحسب جهد الخلية القياسي. اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34 V$ و $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 V$.
 (معلومة: نستخدم الرمز $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}$ لتبيان ان الجهد القياسي هو جهد اختزال) .

الحل:

عند النظر الى قيم جهود الاختزال القياسية يجب ان نختار قطب النحاس ككاثود لانه يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي وقطب الخارصين انوداً لانه يمتلك اقل جهد اختزال قياسي { النقطة (1) } .



لاحظ هنا اننا عكسنا اشارة جهد الاختزال القياسي للخارصين لاننا استعملناه كأنود {النقطة (4)} . نحصل على التفاعل العام للخلية من حاصل جمع تفاعلات نصفي الخلية اذا كان عدد الالكترونات المفقودة يساوي عدد الالكترونات المكتسبة كما هو في تفاعلات هذه الخلية .



$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

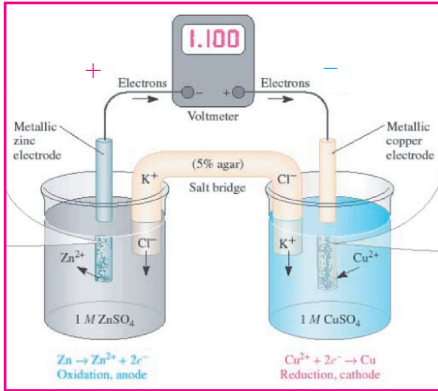
$$E^{\circ}_{cell} = (+0.76 V) + (+0.34 V) = 1.10 V$$

ملاحظة: ويمكن حساب جهد خلية دانيال القياسي باستخدام العلاقة:

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{cathode} - E^{\circ}_{anode}$$

على شرط ان نأخذ قيم جهود الاختزال القياسية من الجدول مباشرةً بدون تغيير وعلى الشكل الاتي:

$$E^{\circ}_{cell} = 0.34 V - (-0.76 V) = 1.10 V$$



تمرين 4-11

احسب جهد الخلية القياسي لخلية تم عملها من قطب الكاديوم Cd المغمور في محلول 1 M من نترات الكاديوم وقطب الكروم Cr المغمور في 1 M نترات الكروم. اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40 V$$

$$E^{\circ}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74 V$$

ج : +0.34 V

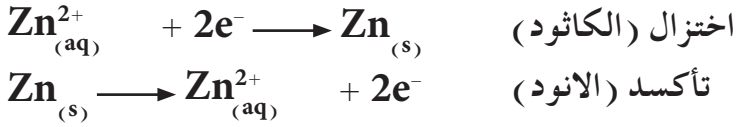
4-9-5 انواع الاقطاب Types of Electrodes

كما هو معلوم تتكون اي خلية كلفانية من قطبين هما الانود والكاثود. وعند تصميم اي خلية لا بد ان نعرف فكرة عن الاقطاب المستخدمة في تصنيع هذا

النوع من الخلايا، وستنتظر هنا الى الانواع الشائعة من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلايا الكلفانية .

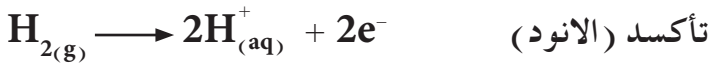
1 - قطب الفلز / ايون الفلز

يتكون هذا النوع من الاقطاب من غمر لوح من الفلز في محلول ايونات ذلك الفلز، مثال ذلك قطب الخارصين (Zn/Zn^{2+}) الذي يتكون من غمر لوح من الخارصين في محلول كبريتات الخارصين، ويكون تفاعل القطب على الصور التالية، عند استخدامه كأنود او ككاثود :

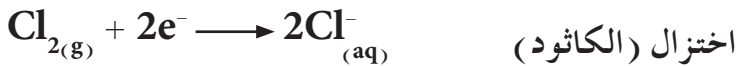


2 - القطب الغازي

ويتكون من ضخ غاز خلال انبوبة زجاجية بضغط معين داخل محلول يحتوي على ايونات ذلك الغاز. ولكون الغاز غير موصل للتيار الكهربائي يستخدم عادة سلك من البلاتين كعنصر حامل يكون مثبت في الانبوبة الزجاجية ليعمل كسطح موصل للتيار الكهربائي. وعلى سبيل المثال، ضخ غاز الهيدروجين بضغط 1 atm في محلول يحتوي على ايونات الهيدروجين كمحلول HCl. وتفاعل الانود لقطب الهيدروجين الذين يحدث عند سطح قطعة البلاتين يكون على الصورة الاتية:



او ضخ غاز الكلور في محلول يحتوي على ايونات الكلور كمحلول HCl او NaCl. ويكون تفاعل الكاثود لقطب الكلور الذي يحدث على سطح قطعة البلاتين على الشكل الاتي :



3- أقطاب التأكسد والاختزال

تتكون عادة من غمر سلك من البلاتين او عمود من الكرافيت في محلول يحتوي على ايونات عنصر له حالتي تأكسد مختلفتين. وعلى سبيل المثال، غمر سلك من البلاتين في محلول يحتوي على ايونات Fe^{3+} و Fe^{2+} (او في محلول يحتوي على ايونات Sn^{4+} و Sn^{2+}). حيث يمكن كتابة تفاعلات التأكسد عندما يكون هذا القطب انوداً على الصورة الاتية:



4-9-6 التعبير عن الخلية الكلفانية كتابةً

تستخدم في احيان كثيرة طريقة الترميز للتعبير عن الخلية الكلفانية كتابةً ولذلك يجب ان نتعلم اولاً طريقة التعبير عن الاقطاب كتابةً ومن ثم استعمال ذلك للتعبير عن الخلية. للتعبير عن قطب فلز / ايون الفلز، ولناخذ مثلاً قطب الخارصين المغمور في محلول كبريتات الخارصين في تفاعل الاختزال الذي يعبر عنه كالآتي:

تمرين 4-12

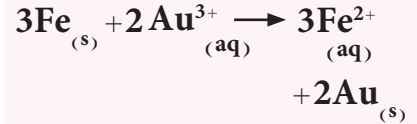
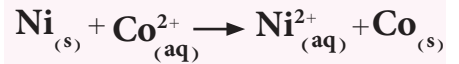
هل يمكن حدوث كل من تفاعلات التأكسد والاختزال الممثلة بالمعادلات التالية تحت الظروف القياسية بشكل تلقائي، اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^{\circ}_{Co^{2+}/Co} = -0.28 V$$

$$E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} = -0.25 V$$

$$E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 V$$

$$E^{\circ}_{Au^{3+}/Au} = +1.50 V$$



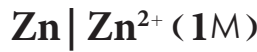
ج : غير تلقائي ; تلقائي .

تفاعل اختزال (الكاثود) $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Zn_{(s)}$
يعبر عنه كما يظهر في معادلة نصف الخلية حيث يوضع رمز ايون الفلز أولاً
وبجانبه يوضع بين قوسين تركيزه المولاري ثم يُرسم خط عمودي ثم يُكتب رمز
الفلز وعلى الصورة الاتية:



او تفاعل تأكسد:

تفاعل تأكسد (الانود) $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$
في هذه الحالة يكتب رمز الفلز أولاً ثم يرسم خط عمودي ثم يكتب رمز ايون الفلز
وبجانبه يوضع بين قوسين تركيزه المولاري وذلك كما يظهر التسلسل في معادلة
نصف الخلية:



يمثل الخط العمودي حد الطور ، فنلاحظ ان الخارصين في الطور الصلب (s)
وايونات الخارصين في محلولها المائي (aq) طور سائل وعليه يُرسم خطاً عمودياً
لتبيان الحد الفاصل بين الطورين . ويجب وضع تركيز المحلول بعد رمز الايون،
حيث يمثل (1 M) التركيز القياسي واحد مولاري .

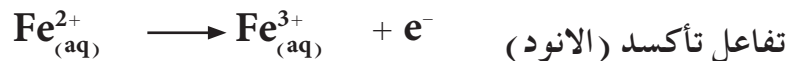
اما التعبير عن القطب الغازي كتابة فيمكن توضيحه في التعبير عن قطب
الهيدروجين كتابةً . فمثلاً في تفاعل التأكسد:



يعبر عن القطب بوضع مكونات تفاعل نصف الخلية كما يظهر تسلسلها في
معادلة القطب ، يوضع رمز غاز الهيدروجين أولاً وبجانبه يكتب بين قوسين قيمة
ضغط الغاز (هكذا الحال بالنسبة للغازات) ثم يكتب رمز ايون الغاز وبجانبه
يوضع تركيزه المولاري .



ولكون الغاز غير موصل للتيار الكهربائي يستخدم معه سلك من البلاتين لهذا
الغرض حيث يكتب في اول التعبير اذا استخدم انوداً وفي اخره اذا استعمل
كاثوداً . اما في اقطاب التأكسد والاختزال فيعبر عن القطب كتابة على الصورة
التالية لقطب يحتوي محلوله على ايونات Fe^{2+} و Fe^{3+} لتفاعل التأكسد كالآتي:



وهذا النوع من المحاليل غير موصل للتيار الكهربائي شأنه شأن الغازات لذا يجب
غمر سلك من البلاتين في داخله وكتابة رمز البلاتين Pt عند التعبير عن القطب
كتابةً ، كما في التعبير عن القطب الغازي . ويلاحظ هنا وضع (؛) بين رمزي
الأيونين لكونهما موجودين في نفس المحلول .

طالما اننا تعلمنا التعبير عن الاقطاب كتابة، يمكننا الان بسهولة التعبير عن الخلية كتابة وذلك بدمج قطبي الانود (تأكسد) والكاثود (اختزال). وللتعبير عن الخلية كتابةً يكتب تفاعل التأكسد عند قطب الانود على اليسار، اما تفاعل الاختزال عند قطب الكاثود فيكتب على اليمين ويفصل بينهما عادة خطان عموديان متوازيان يمثلان الجسر الملحي في الخلية.

وعلى سبيل المثال، للتعبير عن خلية دانيال ذات التفاعل العام:



يعبر عن هذه الخلية كتابة على الصورة الآتية:

تفاعل الاختزال عند الكاثود || تفاعل التأكسد عند الانود

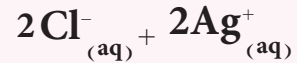
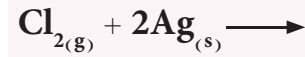


يمثل الخطان العموديان في الوسط الجسر الملحي في الخلية.

تمرين 4-13

التفاعل العام لخلية كلفانية هو

الآتي:



عبر عن الخلية كتابةً عند الظروف

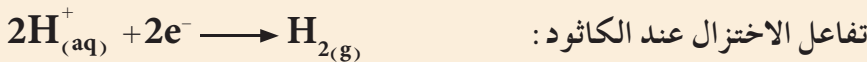
القياسية ثم بين تفاعلي التأكسد

والاختزال.

مثال 4-10

عبر عن الخلية الموضح شكلها في الرسم المجاور كتابةً ثم اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام.

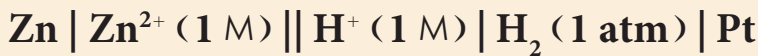
الحل:



والتفاعل العام للخلية الناتج من حاصل جمع تفاعلي نصف الخلية يكون كالآتي:



ويعبر عن هذه الخلية كتابةً على الصورة الآتية:



تمرين 4-14

هل بإمكان محلول HCl اذابة فلز

الفضة الموجود في محلول يحتوي على

ايون الفضة Ag^{+} بتركيز (1M) للخلية

التالية، علما ان جهد الاختزال القياسي

للفضة $E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$.

(معلومة: يقصد بدوبان الفلز في المحلول

هي حدوث التفاعل بشكل تلقائي).

4-9-7 العلاقة بين جهد الخلية E°_{cell} وطاقة كبس الحرارة

القياسية $\Delta^{\circ}G$ وثابت الاتزان K_{eq}

كما عرفنا ان الخلايا الكلفانية تحول الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية لانجاز شغل. ان الطاقة الكهربائية { بوحدة الجول (J) } التي تنتجها الخلية تساوي جهد الخلية E°_{cell} بوحدة الفولت (V) مضروبا في الشحنة الكهربائية الكلية بوحدة الكولوم (C) (Columb) المارة خلال الخلية.

$$\text{الطاقة الكهربائية (J)} = \text{جهد الخلية (V)} \times \text{الشحنة الكلية (C)}$$

لذا فوحدة الجول تساوي حاصل ضرب وحدة الفولت (V) في وحدة الشحنة بالكولوم (C)، اي ان:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ V} \times 1 \text{ C}$$

والشحنة الكلية المارة في الخلية تساوي حاصل ضرب عدد مولات الالكترونات (n) في الشحنة الكلية لمول واحد من الالكترونات التي تسمى بالفارادي (Faraday) ويرمز لها بالرمز (F). اي ان الشحنة الكلية المارة في الخلية تساوي ($n \times F$). وكما هو معروف ان المول الواحد يحتوي على عدد افوكادرو (N_A) من الالكترونات، لذا فالفارادي (F) يساوي حاصل ضرب شحنة الالكترون في عدد افوكادرو.

$$F = N_A \times e^-$$

وبالتعويض عن قيمة عدد افوكادرو $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ وقيمة شحنة الالكترون $e^- = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ نحصل على :

$$F = 6.023 \times 10^{23} \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ (C)} = 96478 \text{ C/mol.e}^-$$

تقرب هذه القيمة الى 96500 C/mol.e^- في الحسابات الكيميائية. لذا فالطاقة الكهربائية تساوي :

$$\text{الطاقة الكهربائية (J)} = \text{الشحنة الكلية (nF)} \times \text{جهد الخلية (E}^\circ_{\text{cell}})$$

$$nFE^\circ_{\text{cell}} =$$

ان الطاقة الكهربائية الناتجة من الخلايا الكلفانية (nFE°_{cell}) تساوي عكس اشارة طاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^\circ G$ وعليه :

$$\Delta^\circ G = - nFE^\circ_{\text{cell}} \quad (1)$$

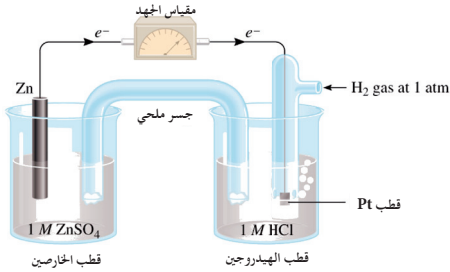
وكما هو معروف انه عندما تكون قيمة الطاقة الحرة سالبة فإن ذلك يعني ان التفاعل تلقائي. وفي العلاقة (1) في اعلاه ولكي تصبح قيمة $\Delta^\circ G$ سالبة لا بد ان تكون اشارة E°_{cell} موجبة. وعليه كلما كانت قيمة E°_{cell} للخلية موجبة اكثر كلما زادت تلقائية التفاعلات التي تجري عند اقطابها. نلاحظ ايضاً من العلاقة (1) انها لا تحتوي على تراكيز او ضغوط للاصناف التي تشترك في تفاعلات الخلية وكذلك انها لا تحتوي على درجة حرارة لذا فمن الممكن كتابتها بدلالة جهد الخلية القياسي E°_{cell} وطاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^\circ G$ وعلى الصورة الاتية :

$$\Delta^\circ G = - nFE^\circ_{\text{cell}} \quad (2)$$

لقد تعرفنا سابقاً على العلاقة بين طاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^\circ G$ وثابت

الاتزان K_{eq} في فصل الاتزان الكيميائي والتي هي :

$$\Delta^\circ G = - RT \ln K_{\text{eq}} \quad (3)$$



التعبئة !

ان حاصل ضرب وحدة الكولوم (C) في وحدة الفولت (V) تساوي وحدة الجول (J).

وعند التعويض عن قيمة $\Delta^{\circ}G$ من المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على :

$$-RT \ln K_{eq} = -nFE^{\circ}_{cell} \quad (4)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (4) نجد ان :

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq} \quad (5)$$

يمكن تبسيط المعادلة (5) بالتعويض عن قيمة درجة الحرارة $(298 \text{ K})25^{\circ}\text{C}$ وقيمة $R=8.314 \text{ J/K.mole}$ وقيمة $F=96500 \text{ C/mol.e}^{-}$ لنحصل على :

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{8.314 \text{ (J/K . mol)} \times 298 \text{ (K)}}{n \times 96500 \text{ (C/mol.e}^{-})} \ln K_{eq}$$

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026 \text{ (V)}}{n} \ln K_{eq}$$

حيث ان n عدد مولات من الالكترونات التي تشترك في تفاعل التأكسد والاختزال والتي يتم حذفها عند جمع تفاعلي نصفي الخلية لايجاد التفاعل العام. تستخدم هذه المعادلة فقط عندما يكون تفاعل الخلية عند درجة حرارة $(298 \text{ K})25^{\circ}\text{C}$. يوضح الجدول (3-4) العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{\circ}G$ وجهد الخلية القياسي E°_{cell} وثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل العام للخلية.

مثال 4 - 11

خلية كلفانية قياسية تفاعلها العام كالاتي :

$$2\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Pb}_{(s)} \longrightarrow 2\text{Ag}_{(s)} + \text{Pb}^{2+}_{(aq)}$$

احسب قيمة $\Delta^{\circ}G$ وثابت الاتزان K_{eq} عند درجة حرارة 25°C علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13 \text{ V}$ و $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$.

الحل:

نكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الانود (تأكسد) والكاثود (اختزال)

$$\text{Pb}_{(s)} \longrightarrow \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \quad E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = +0.13 \text{ V}$$

$$2\text{Ag}^+_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Ag}_{(s)} \quad E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$$

وبالجمع نحصل على التفاعل العام للخلية

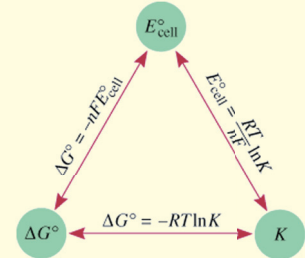
$$2\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Pb}_{(s)} \longrightarrow 2\text{Ag}_{(s)} + \text{Pb}^{2+}_{(aq)}$$

النتيجة !

هذه العلاقة تستخدم فقط عندما تكون التفاعلات عند درجة حرارة $(298 \text{ K})25^{\circ}\text{C}$.

الجدول 3-4

العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{\circ}G$ وجهد الخلية القياسي E°_{cell} وثابت الاتزان K_{eq}



التفاعل تحت الظروف القياسية	K_{eq}	$\Delta^{\circ}G$
يفضل تكوين النواتج	$K_{eq} > 1$	سالبة
النواتج والمتفاعلات متساوية بالافضلية	$K_{eq} = 1$	صفر
يفضل تكوين المتفاعلات	$K_{eq} < 1$	موجبة

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E°_{cell} .

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{anode}} + E^\circ_{\text{cathode}}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = (+0.13 \text{ V}) + (+0.80 \text{ V}) = +0.93 \text{ V}$$

تُحسب قيمة الطاقة الحرة القياسية ΔG° من خلال علاقتها مع جهد الخلية القياسي E°_{cell}

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cell}} = -2 \times 96500 \text{ (C/mol.e}^-) \times 0.93 \text{ (V)}$$

$$= -181420 \text{ J/mol}$$

ولحساب ثابت الاتزان K_{eq} تستخدم العلاقة الآتية:

$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}}$$

ولكون التفاعل يحدث عند درجة حرارة 25°C (298 K) وقيمة $n=2$ لان عدد الالكترونات المحذوفة من طرفي تفاعلات نصفي الخلية تساوي 2 تكون العلاقة كالآتي:

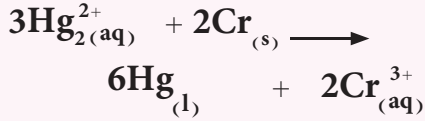
$$+0.93 \text{ V} = \frac{0.026 \text{ (V)}}{2} \ln K_{\text{eq}}$$

وبحل المعادلة نحصل على قيمة K_{eq}

$$K_{\text{eq}} = 2.5 \times 10^{31}$$

تمرين 4-15

احسب التغير في طاقة كبس الحرة القياسية لتفاعل الخلية القياسي الآتية عند درجة حرارة 25°C .



إذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

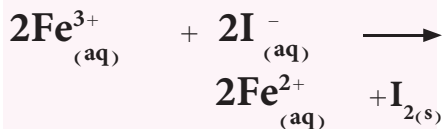
$$E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = +0.85 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0.74 \text{ V}$$

$$\text{ج : } -920610 \text{ J/mol}$$

تمرين 4-16

لتفاعل الخلية القياسي التالي عند درجة حرارة 25°C .



إذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = +0.53 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.77 \text{ V}$$

أ- جهد الخلية القياسي.

ب- طاقة كبس الحرة القياسية.

ج- ثابت الاتزان.

$$\text{ج : } -0.24 \text{ V}$$

$$\text{ب- } -46320 \text{ J/mol}$$

$$\text{ج- } 1 \times 10^8$$

4-9-8 اعتماد جهد الخلية على التركيز (معادلة نيرنست)

لقد ركزنا حتى الان على تفاعلات التاكسد والاختزال التي فيها المواد المتفاعلة والناجمة لتفاعلات الاقطاب في حالتها القياسية، وهي ان تركيزها المولاري يساوي الواحد الصحيح (1 M). ولكننا نحتاج ايضاً في احيان كثيرة الى التعامل مع تراكيز تختلف عن (1 M). لذا من الضروري ايجاد علاقة تربط جهد الخلية غير القياسي E_{cell} مع تراكيز مكونات الخلية.

لقد تعرفنا في الثرموداينمك على العلاقة التي تربط الطاقة الحرة القياسية ΔG° مع الطاقة الحرة غير القياسية ΔG ، فالتفاعل العام الآتي:



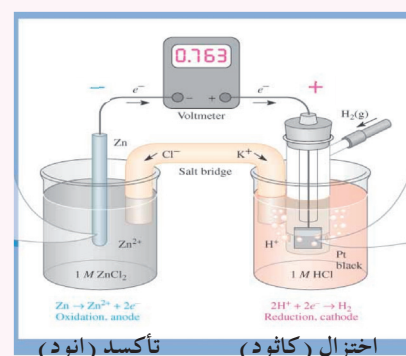
ترتبط الطاقة الحرة ΔG مع الطاقة الحرة القياسية ΔG° لهذا التفاعل العام بالعلاقة الآتية:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{G}]^g [\text{H}]^h}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (1)$$

حيث ΔG° الطاقة الحرة القياسية و R ثابت الغازات ويساوي بوحدات الطاقة ($R = 8.314 \text{ J/K.mol}$) و T درجة الحرارة بوحدة الكلفن (K)، و ΔG هي الطاقة الحرة غير القياسية.

وحاصل القسمة $\frac{[\text{G}]^g [\text{H}]^h}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$ يرمز له بالرمز (Q) (Q من Quotient وتعني حاصل القسمة).

باستخدام الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل ادناه في تجربة وجد ان E_{cell} للخلية تساوي $0.73 V$ عند $25^{\circ}C$. افتراض ان $[Zn^{2+}] = 0.1 M$ وضغط غاز الهيدروجين $1 atm$. احسب التركيز المولاري لايونات H^+ . اذا علمت ان $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 V$



اختزال (كاثود) / تأكسد (انود)

ج : $0.1 mol/L$

لذا يمكن كتابة المعادلة (1) على الصورة الاتية :

$$\Delta G = \Delta^{\circ}G + RT \ln Q \quad (2)$$

ومن العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية وغير القياسية مع جهد الخلية :

$$\Delta G = -nFE_{cell} \quad (3)$$

$$\Delta^{\circ}G = -nFE^{\circ}_{cell} \quad (4)$$

وبتعويض قيم ΔG و $\Delta^{\circ}G$ من المعادلة (3) و (4) في المعادلة (2) نحصل على :

$$-nFE_{cell} = -nFE^{\circ}_{cell} + RT \ln Q \quad (5)$$

وبقسمة المعادلة (5) على $-nF$ نحصل على :

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6)$$

تسمى المعادلة (6) بمعادلة نيرنست (Nernst equation) وهي التي تربط جهد الخلية E_{cell} مع جهد الخلية القياسي E°_{cell} من خلال حاصل القسمة Q . وعندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة والناجمة بحالتها القياسية اي ($1 M$) تصبح قيمة Q مساوية الى الواحد الصحيح وقيمة $\ln Q$ تساوي صفراً، فيصبح الحد الثاني من المعادلة (6) صفراً اي تكون $E_{cell} = E^{\circ}_{cell}$.

يمكن تبسيط المعادلة (6) بالتعويض عن قيمة درجة الحرارة $25^{\circ}C$ ($298 K$) وقيمة

$R = 8.314 J/K \cdot mol$ وقيمة $F = 96500 C/mol \cdot e^{-}$ لنحصل على :

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026 V}{n} \ln Q \quad (7)$$

تستخدم هذه المعادلة فقط عندما يكون تفاعل الخلية عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ ($298 K$).

تمكنا معادلة نيرنست من حساب E_{cell} كدالة لتراكيز المواد المتفاعلة والناجمة في تفاعل الخلية. وعلى سبيل المثال خلية دانيال ذات التفاعل العام :

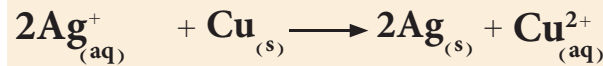


يمكن كتابة معادلة نيرنست لهذه الخلية التي جهدها القياسي يساوي $1.10 V$ عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ على الشكل الاتي :

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026 V}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

يجب العلم ان تراكيز المواد الصلبة والسائلة في التفاعل العام للخلية يساوي الواحد الصحيح اي $[Cu] = 1$ و $[Zn] = 1$ لذا لا تظهر في حاصل القسمة.

احسب جهد الخلية E_{cell} عند درجة الحرارة $25^\circ C$ للخلية التي تفاعلها العام:



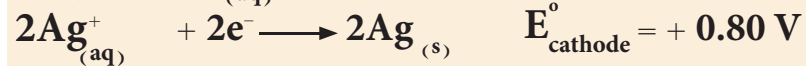
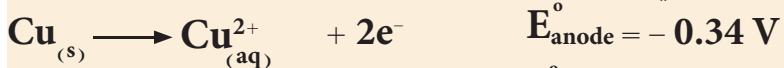
إذا علمت ان تراكيز الايونات $[Cu^{2+}] = 0.01 M$ و $[Ag^+] = 0.01 M$.

وجهد الاختزال القياسية $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34 V$

و $E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.80 V$

الحل:

نكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الانود (تأكسد) والكاثود (اختزال)



التفاعل العام للخلية . $2Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E°_{cell} .

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (-0.34 V) + (+0.80 V) = 0.46 V$$

وباستخدام معادلة نيرنست نحسب E_{cell}

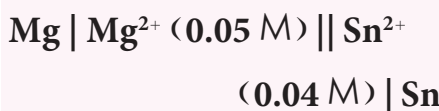
$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026 V}{n} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

$$E_{cell} = 0.46 V - \frac{0.026 V}{2} \ln \frac{[0.01]}{[0.01]^2}$$

وبحل المعادلة نحصل على قيمة $E_{cell} = 0.40 V$

تمرين 4 - 19

احسب E_{cell}° و E_{cell} و ΔG للخلية الاتية:



إذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14 V$$

$$E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} = -2.37 V$$

$$+2.227 V ; +2.23 V$$

$$-429811 J/mol ;$$

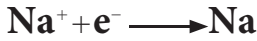
4 - 10 الخلايا الكتروليتية Electrolytic Cells

وهي الخلايا المستهلكة للتيار الكهربائي، وفي هذه الخلايا تتحول الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية. تجري تفاعلات الخلايا الكتروليتية بشكل غير تلقائي، اي ان قيمة الطاقة الحرة لها تكون موجبة ($\Delta G = +$). ان للخلايا الكتروليتية تطبيقات مهمة في الصناعة. فعلى سبيل المثال، تستخدم خلايا التحليل الكهربائي في تنقية الفلزات وكذلك في عملية الطلاء الكهربائي. وسنتطرق في هذا الموضوع الى بعض الخلايا الكتروليتية:

يجب التمييز بين الرمز المستخدم لحاصل التفاعل Q وبين كمية الشحنة الكهربائية Q.

4-10-1 خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

يعرف التحليل الكهربائي بأنه العملية التي يتم فيها استخدام الطاقة الكهربائية لجعل تفاعل الخلية الالكتروليتية غير التلقائي يحدث. ان منصهر كلوريد الصوديوم يحتوي على ايونات الصوديوم Na^+ وايونات الكلوريد Cl^- حرة الانتقال. يوضح الشكل (4 - 7) الخلية الكهربائية لتحليل منصهر كلوريد الصوديوم التي تكون فيها الاقطاب مثل الكربون او البلاتين مغمورة في منصهر كلوريد الصوديوم. وعند عملية التحليل الكهربائي فان الاختزال يحدث على الكاثود حيث تختزل ايونات Na^+ فقط مكونة فلز الصوديوم Na ويمثل تفاعل نصف الخلية عند الكاثود كالآتي:



وعند الانود تحدث عملية التأكسد، حيث تتأكسد ايونات الكلوريد Cl^- فقط وعندها يتحرر الكترولون الى الانود عند تكون ذرة الكلور المتعادلة، وبعدها تتحد ذرتان من الكلور وتتحور على شكل غاز الكلور Cl_2 . يمكن كتابة نصف تفاعل الخلية الذي يجري عند الانود كالآتي:



ولموازنة الالكترولونات يجب ان نضرب نصف تفاعل الاختزال (الكاثود) $2 \times$ ، وتحذف الالكترولونات من طرفي معادلات نصفي الخلية، ثم يجمع تفاعلي نصف الخلية للحصول على التفاعل العام كالآتي:



نصف تفاعل الاختزال (الكاثود)



نصف تفاعل التأكسد (الانود)



التفاعل العام للخلية

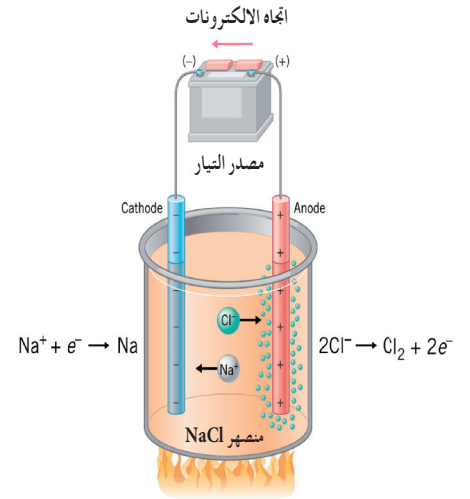
ويجب ابقاء الصوديوم مفصلاً عن غاز الكلور حتى لا يتفاعلا بشكلاً تلقائياً لتكوين NaCl مرة ثانية.

4 - 10 - 2 خلايا الطلاء الكهربائي

عملية الطلاء الكهربائي طريقة يستخدم بها التحليل الكهربائي لطلاء فلز معين بطبقة رقيقة من فلز اخر او من نفس الفلز، وللطلاء اهمية كبرى صناعية تتمثل بحماية المعادن من الصدأ او التآكل أو الزخرفة كما هو الحال بطلاء معادن بالذهب أو الفضة.

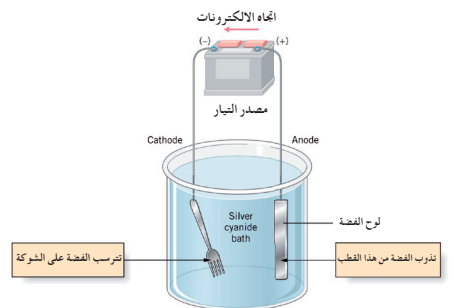
تتركب خلية الطلاء من قطب الانود ويتكون من الفلز النقي المراد الطلاء به مثل الفضة النقية او الذهب النقي. اما الكاثود فيتكون من السطح المراد طلاؤه مثل ملعقة الطعام او ما شابهها.

يكون محلول الخلية حاوياً على احد املاح الفلز النقي المراد الطلاء به كنترات الفضة ($AgNO_3$) او نترات الذهب [$Au(NO_3)_3$] عندما يشكل الفضة او الذهب الانود. يبين الشكل (4 - 8) خلية طلاء تستخدم بها الفضة لطلاء شوكة الطعام. ان الشروط والموصفات الواجب توفرها بالتغطية الفلزية المطبقة على السطوح باستخدام الطرق الكهروكيميائية هي:



الشكل 4-7

خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم



الشكل 4-8

خلية الطلاء الكهربائي

أولاً: التصاق طبقة الطلاء

لكي تكون طبقة الطلاء ملتصقة ومتماسكة مع سطح الفلز المراد تغطيته يجب ان يكون سطح الفلز متحرراً من اي طبقة فاصلة او عازلة كالشحوم ونواتج التآكل ويمكن اجراء ذلك بعدة طرق اهمها :

1. التنظيف الكيميائي: عملية تحليل لهذه السطوح عن طريق معالجتها بالاحماض المعدنية الساخنة ويسبق هذه العملية ازالة الشحوم ان وجدت بواسطة مذيب عضوي مثل رابع كلوريد الكربون CCl_4 وثنائي كلوريد الايثان $C_2H_4Cl_2$

2. التنظيف الميكانيكي: يتم معالجة السطح بمجموعة متدرجة من اوراق الصنفرة لغرض تنظيفه بشكل كامل الا ان هذه الطريقة تمتاز ببعض العيوب هي :
أ- تؤدي الى حدوث تشوهات في سطح الفلز .
ب- قد تتداخل بعض حبيبات اوراق الصنفرة مع جسم الفلز وهذه المناطق لا تتماسك مع طبقة الطلاء وبالتالي تؤدي الى نتيجة عكسية .

ثانياً: تماسك طبقة الطلاء

طبقة الطلاء الجيدة هي التي تكون متماسكة مع بعضها البعض وتعتمد على تماسك حبيبات الطلاء التي بدورها تعتمد على :

1. تركيز الالكترونوليت : يعتبر الوسط الذي يوفر الايونات الناقلة للفلز المترسب ويجب ان يكون تركيزه قليل .
2. كثافة التيار : ان زيادة كثافة التيار تؤدي الى تفكك الطلاء لذا يجب ان تكون شدة التيار الكهربائي المستخدم ضعيفة .
3. درجة الحرارة : عند استخدام درجة حرارة عالية يؤدي الى تفكك الطلاء لذا يجب ان تكون درجة الحرارة مناسبة لحدوث الطلاء .
4. استخدام مواد عضوية غروية : مثل الغراء والجلاتين حيث تساعد في تحسين تماسك طبقة الطلاء ان هذه المواد تستهلك اثناء عملية الطلاء والسبب يعود الى اوزانها الجزيئية العالية والتي بدورها يكون لها ميل للاستقرار في السطوح الفاصلة مما يساعد في ملء الاسطح وجعلها متساوية ويعود لها السبب بكونها تعطي طبقة طلاء ناعمة .

Faraday Laws

4 - 11 قوانين فاراداي

استطاع العالم الانكليزي فاراداي (Faraday) بالتجارب العملية ان يبرهن قوانين التحليل الكهربائي والتي سميت باسمه في بداية القرن التاسع عشر. وهذه القوانين تنص على الاتي :

القانون الاول : تتناسب كتلة اي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب مع كمية الكهرباء التي تمر خلال الخلية الكهربائية .
القانون الثاني : تتناسب كتل المواد المختلفة التي تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب ، باستخدام نفس الكمية من الكهرباء مع الكتل المكافئة للمواد المختلفة .

وحتى يتم فهم اعمق لاستخدام هذه القوانين لا بد ان نعرف ما هي العمليات التي تجري عند الاقطاب في الخلية الالكتروليزية .

العمليات التي تجري عند قطب الكاثود :

- ا - تختزل ايونات الفلز الى ذراته عند الكاثود وترسب عليه .
ب - تتحرر عند الكاثود الغازات التي تحمل ايوناتها في المحلول شحنة موجبة مثل غاز الهيدروجين H_2 وغيره .

العمليات التي تجري عند الانود :

- أ - تتأكسد الفلزات (اي تذوب) في محلول القطب اي ان الفلز يعاني ذوباناً او اضمحلالاً .

- ب - تتحرر عند قطب الانود الغازات التي تحمل ايوناتها في المحلول شحنة سالبة مثل غاز الكلور Cl_2 والاكسجين O_2 .

قبل استخدام قوانين فاراداي في الحسابات لا بد ان نتعرف على بعض المصطلحات والوحدات المستخدمة في هذه القوانين :

- 1- التيار الكهربائي يرمز له بالرمز (I) ووحدته الامبير (Ampere) ويرمز لهذه الوحدة بالرمز (A) .

- 2- الشحنة الكهربائية ويرمز لها بالرمز (Q) ووحدتها الكولوم (- Co lomb) ويرمز للوحدة كما تقدم سابقاً بالرمز C. وقد تقاس الشحنة الكهربائية بعدد مولات الالكترونات التي تساوي الكولومات (Q) مقسوماً على الفاراداي F (حيث ان $F=96500C/mol.e^-$) وهو عدد افوكادرو من الشحنات الكهربائية. والشحنة الكهربائية Q تساوي حاصل ضرب شدة التيار بوحدة الامبير (A) في الزمن بوحدة الثانية (s) اي ان: ولتحويل الشحنة بدلالة عدد مولات الالكترونات تقسم Q على ثابت فاراداي $96500 C/mol.e^-$.

$$Q (C) = I (A) \times t (s)$$

$$Q (mol . e^-) = \frac{I (A) \times t (s)}{96500 (C/mol . e^-)}$$

حيث الوحدة (mol . e⁻) تعني عدد المولات من الالكترونات .

ان من الضروري توضيح المعنى الحسابي لقوانين فاراداي، فطالما ان كمية المواد المترسبة عند الكاثود او الذائبة من الانود او المتحررة من الغازات عند القطبين تتناسب طردياً مع مكافئاتها الغرامية عند مرور نفس الكمية من الكهرباء. ان هذا يعني ان امرار شحنة مول واحد من الالكترونات (1 mol . e⁻) والتي تكافئ 96500 C او واحد فاراداي فانه يرسب مكافئ غرامي واحد من العنصر على الكاثود او يذيب مكافئ غرامي واحد من العنصر عند الانود او يحرر مكافئ غرامي واحد من الغازات عند القطبين. ولتجنب استخدام المكافئ الغرامي يمكن تحويل عدد مولات الالكترونات (mol . e⁻) الى عدد المولات بواسطة عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة في تفاعل التاكسد والاختزال . حل المسائل

$$Q (C) = I (A) \times t (s)$$

$$Q = \frac{I (A) \times t (s)}{96500}$$

$$n = Q \times \frac{1 \text{ mole}}{Q}$$

تفاعل
نصف خلية

$$n = \frac{V_{(L)} \times 1 \text{ mole}}{22.4 L}$$

$$n = \frac{\text{عدد الذرات المترسبة}}{\text{عدد افوكادرو}}$$

$$\frac{\text{عدد الجزيئات المتحررة}}{\text{عدد افوكادرو}}$$

$$\frac{\text{عدد الالكترونات المارة}}{\text{عدد افوكادرو}}$$

المخطط 1-4

الخطوات الواجب اتباعها لحل المسائل المتعلقة بقوانين فاراداي .

المتعلقة بقوانين فاراداي تُتبع الخطوات الموضحة في المخطط (6-1) كالآتي :
1- نستخرج الشحنة الكهربائية القادمة من البطارية بدلالة عدد مولات
الالكترونات Q (mol . e⁻) باستخدام العلاقة الآتية :

$$Q \text{ (mol . e}^{-}\text{)} = \frac{I \text{ (A)} \times t \text{ (s)}}{96500 \text{ (C/mol.e}^{-}\text{)}}$$

2 - نستخدم عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة في تفاعلات نصفي الخلية
للحصول على كمية الكهرباء Q (mol . e⁻) اللازمة لترسيب او تحرير
مول واحد من العنصر .

3- نجد عدد مولات العنصر المترسبة او المتحررة نتيجة مرور التيار الكهربائي من
البطارية باستخدام العلاقة الآتية :

$$n = Q \times \frac{1 \text{ mole}}{Q}$$

تفاعل نصف خلية بطارية المترسبة او المتحررة

4- نحول عدد المولات (n mole) وذلك بضربها في الكتلة المولية M g/mol
الى كتلة المواد المترسبة على الكاثود او الذائبة من الانود باستخدام العلاقة الآتية :

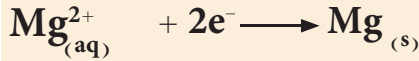
$$m \text{ (g)} = n \text{ (mol)} \times M \text{ (g/mol)}$$

او نحول عدد المولات الى حجم الغازات المتحررة بالظروف غير القياسية باستخدام
قانون الغاز المثالي :

$$PV = n RT$$

مثال 4 - 13

لتفاعل نصف الخلية الآتي :



احسب عدد غرامات المغنيسيوم التي يمكن انتاجها من فلز المغنيسيوم عند امرار
تيار شدته 25 A لفترة ساعة واحدة (1 hr) . علماً ان الكتلة الذرية للمغنيسيوم
تساوي 24 . ماهي عدد ذرات المغنيسيوم المترسبة عند الكاثود تحت نفس الظروف .

الحل :

وحدة الزمن في علاقة فاراداي هي الثانية لذا نحول الساعة الى ثواني :

$$t \text{ (s)} = t \text{ (hr)} \times \frac{3600 \text{ (s)}}{1 \text{ (hr)}}$$

$$= 1 \text{ (hr)} \times \frac{3600 \text{ (s)}}{1 \text{ (hr)}} = 3600 \text{ s}$$

نجد كمية الكهربائية المارة في الخلية بدلالة عدد مولات الالكترونات .

$$Q \text{ (mol.e}^{-}\text{)} = \frac{I \text{ (A)} \times t \text{ (s)}}{96500 \text{ (C/mol.e}^{-}\text{)}}$$

$$= \frac{25 \text{ (A)} \times 3600 \text{ (s)}}{96500 \text{ (C/mol.e}^{-}\text{)}} = 0.9 \text{ mol.e}^{-}$$

وحسب معادلة اختزال المغنيسيوم نجد ان 2 mol.e^{-} ترسب 1 mole من
المغنيسيوم لذا فعدد مولات المغنيسيوم تساوي :

تمرين 4 - 20

ماهي شدة التيار الذي يجب امراره
في محلول كلوريد الذهب AuCl_3 لمدة
200 s ليرسب 3 g من الذهب عند
الكاثود، الكتلة الذرية للذهب 197 .

ج : 21.7 A

تمرين 4 - 21

محلول من كبريتات النحاس
 CuSO_4 تركيزه 0.2 M وحجمه
600 mL . امرر فيه تيار كهربائي شدته
96.5 A . احسب الزمن اللازم لكي
يتبقى 0.03 mol من ايون النحاس .

ج : 180 s

$$n = Q \times \frac{1 \text{ mole}}{Q}$$

تفاعل نصف خلية بطارية المترسبة او المتحررة

$$n_{\text{Mg}} (\text{mole}) = 0.9 \text{ mol. e}^- \times \frac{1 (\text{mole})}{2 (\text{mol. e}^-)} = 0.45 \text{ mole}$$

ولتحويل عدد المولات الى كتلة نستخدم العلاقة الاتية :

$$n (\text{mole}) = \frac{m (\text{g})}{M (\text{g/mol})}$$

وبترتيب هذه المعادلة نحصل على الكتلة m بالغمات

$$m (\text{g}) = n (\text{mole}) \times M (\text{g/mol})$$

$$m (\text{g}) = 0.45 (\text{mole}) \times 24 (\text{g/mol}) = 10.8 \text{ g}$$

عدد الذرات = عدد المولات \times عدد افوكادرو

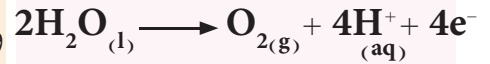
$$N_A (\text{atoms/mol}) \times n (\text{mol}) =$$

$$6.023 \times 10^{23} (\text{atoms/mol}) \times 0.45 (\text{mol}) =$$

$$\text{عدد الذرات} = 2.7 \times 10^{23} \text{ atoms}$$

تمرين 4 - 22

احد التفاعلات النصفية لتحليل الكهربيائي للماء هو :



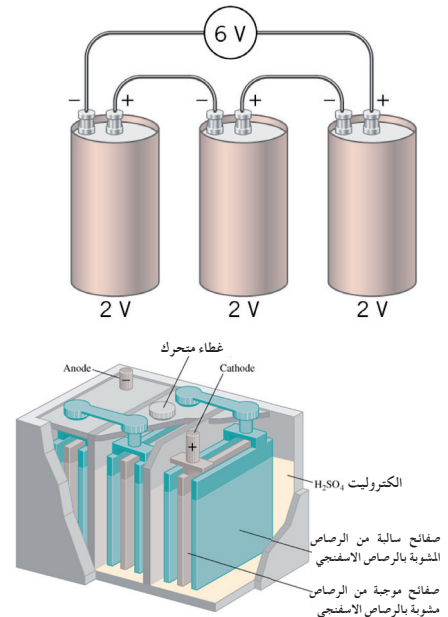
فاذا تم جمع 0.08 L من O_2 عند 25°C وضغط 755 mm.Hg فأحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول (معلومة: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm.Hg}$).

4 - 12 البطاريات (النضائد) وخلايا الوقود Batteries and Fuel Cells

عادة ما تسمى الخلايا الكلفانية بالبطاريات وتصنف الى نوعين: بطاريات اولية وهي التي لا يمكن اعادة شحنها، وبطاريات ثانوية وهذه يمكن اعادة شحنها. والبطارية عادة ما تتكون من تجميع عدد من الخلايا الكلفانية تربط على التوالي ويكون جهدها مساوياً لمجموع جهود الخلايا المتكونة منها. وسنشرح بعض انواع البطاريات الشائعة الاستخدام.

4-12-1 بطارية الخزن الرصاصية Lead-Storage Battrey

تستعمل هذه البطارية في تشغيل السيارة وكثيرا من المعدات الكهربائية والصناعية. وهي تتكون من مجموعة خلايا رصاصية كلفانية جهد كل منها اكثر بقليل من (2 V). تتكون كل بطارية من قطبين احدهما مصنوع من مادة الرصاص يمثل الانود والآخر مصنوع من اوكسيد الرصاص ويمثل الكاثود ويكون القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي هو محلول حامض الكبريتيك الذي تتراوح كثافته عند شحن البطارية من 1.2 g/mL الى 1.3 g/mL وهذه البطارية مجموعة من ثلاث او ست خلايا تعمل كخلية كلفانية جهدها 6 V او 12 V على التوالي [الشكل (4 - 9)].



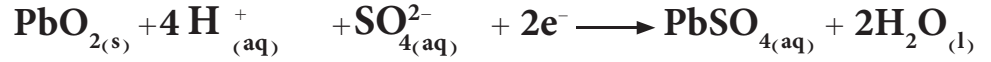
الشكل 4-9

بطارية الخزن الرصاصية

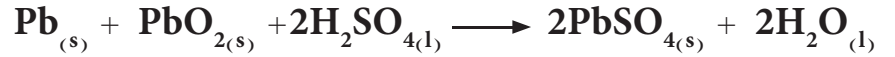
التفاعل الذي يحدث عند الانود هو



اما عند الكاثود فيختزل PbO_2 كما في التفاعل الاتي :



والتفاعل العام للخلية كالآتي :



عند استمرار عمل الخلية تترسب كبريتات الرصاص بشكل مسحوق ابيض على القطبين كما ويستهلك حامض الكبريتيك الموجود بشكل متآين فتزداد كمية الماء مما يؤدي الى انخفاض كثافة محلول الحامض . وما ان تنطلق السيارة حتى تنعكس تفاعلات نصفي الخلية تحت تاثير الفولتية التي ينتجها المولد ويعاد انتاج H_2SO_4 و PbO_2 و Pb . يمكن اعادة شحن البطارية بإمرار تيار كهربائي خارجي لعكس تفاعل الخلية فتصبح البطارية مجموعة خلايا الكتروليتية حيث يتفكك راسب PbSO_4 من على القطبين ويستعيد الحامض تركيزه (كثافته) .

4-12-2 الخلية الجافة (خارصين-كربون) Dry Cell

هذه الخلية عبارة عن وعاء خارصين يعمل كأنود مملؤ بمعجون رطب من MnO_2 وكربون (كرافيت) وكلوريد الامونيوم NH_4Cl كما موضح في الشكل (4 - 10) . تتأكسد ذرات الخارصين عند الانود :



وتنتقل الالكترونات داخل الخلية بواسطة الكربون وهو الكاثود حيث عنده يختزل MnO_2 بوجود الماء كما هو في التفاعل الاتي :

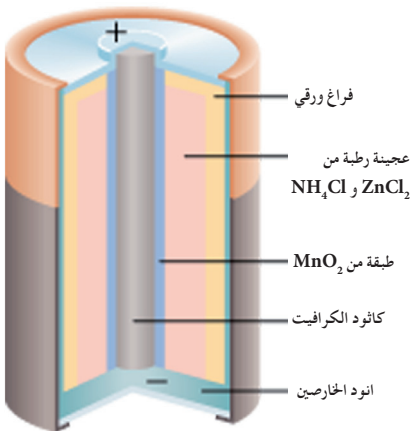


والتفاعل العام للخلية :



الشكل 4-10

الخلية الجافة (الخارصين - كربون)



مواصفاتها : تعطي جهداً مقداره 1.48 V وغير قابلة للشحن وتستخدم في اجهزة الراديو والحاسوب وغيرها .

ملاحظة: استفد من العلاقة الاتية في حل المسائل ($\ln x = 2.303 \log x$)

1-4 عرف المصطلحات الاتية: الانود، القوة الدافعة الكهربائية، جهد الاختزال القياسي، الجسر الملحي.

2-4 احسب ثابت فاراداي وبين وحداته.

3-4 اكتب العلاقة التي تربط ΔG° مع K_{eq} و E°_{cell} و عرف جميع الرموز التي تحتويها.

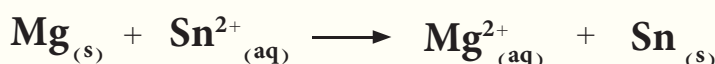
4-4 عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm اي تفاعل سيجري تلقائياً في محلول مائي يحتوي على أيونات

Ce^{3+} و Ce^{4+} و Fe^{2+} و Fe^{3+} ؟ احسب ΔG° و K_{eq} لهذا التفاعل. اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

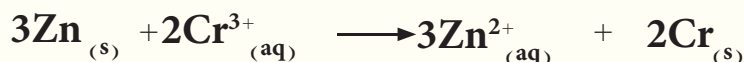
$$\cdot E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77 \text{ V} \quad \text{و} \quad E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = +1.61 \text{ V}$$

5-4 اكتب معادلة نيرنست و عرف جميع الرموز التي تحتويها.

6-4 احسب E°_{cell} و ΔG لتفاعلات الخلايا الاتية:



$$[Mg^{2+}] = 0.05 \text{ M} \quad \text{و} \quad [Sn^{2+}] = 0.04 \text{ M}$$



$$[Cr^{3+}] = 0.01 \text{ M} \quad \text{و} \quad [Zn^{2+}] = 0.001 \text{ M}$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} = -2.37 \text{ V}$ و $E^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14 \text{ V}$ و

$$\cdot E^\circ_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74 \text{ V} \quad \text{و} \quad E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ V}$$

7-4 احسب E°_{cell} للخلية المكونة من نصفي التفاعل Zn/Zn^{2+} و SHE . كم سيكون جهد الخلية E_{cell}

اذا كان $[H^+] = 0.2 \text{ M}$, $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$, $[Zn^{2+}] = 0.4 \text{ M}$. اذا علمت ان جهد الاختزال القياسي

$$\cdot E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ V}$$

8-4 ما الفرق بين الخلية الكلفانية (مثل خلية دانيال) و خلايا التحليل الكهربائي.

9-4 يسري تيار كهربائي لفترة 3.75 hr خلال خليتي تحليل كهربائي مربوطتين على التوالي، تحتوي الخلية الاولى

محلول $AgNO_3$ ، في حين تحتوي الثانية على محلول $CuCl_2$. وخلال هذا الزمن ترسب 2 g من الفضة في الخلية الاولى .

(أ) كم عدد غرامات النحاس التي ستترسب في الخلية الثانية .

(ب) ما قيمة التيار الساري بالامبير .

10-4 بين ايهما يحترق الهيدروجين الالمنيوم ام الذهب عند تفاعلها مع الحوامض المخففة. اذا علمت ان جهود

$$\text{الاختزال القياسية للالمنيوم } E^\circ_{Al^{3+}/Al} = -1.66 \text{ V} \quad \text{وللذهب } E^\circ_{Au^{3+}/Au} = +1.50 \text{ V} \quad \text{ولماذا؟}$$

11-4 هل يجري تفاعل الخلية التالية المعبر عنها ادناه تلقائياً ام لا؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية

$$\cdot E^\circ_{Br_2/Br^-} = +1.07 \text{ V} \quad \text{و} \quad E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77 \text{ V}$$



12-4 احسب جهد قطب غاز H_2 في $25^\circ C$ وضغط 1 atm اذا علمت ان pH محلوله الالكتروليتي = 1

13-4 حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في التفاعل الآتي :



14-4 هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في اناء من النحاس؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.70 \text{ V}$

15-4 هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس CuSO_4 في اناء من النيكل ام لا يمكن ذلك؟ بين ذلك مع ذكر السبب؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.24 \text{ V}$

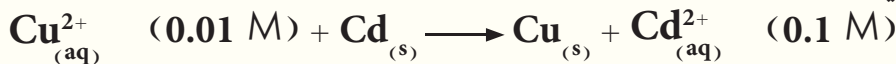
16-4 ما هو التيار بالامبير (A) اللازم لترسيب 5 g من الذهب في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي على ملح للذهب حالة التأكسد للذهب فيه (+3)؟

17-4 مم يتكون انود وكاثود البطارية الجافة؟ اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام واهم مميزاتهما.

18-4 لماذا يجب ان يكون جهد الخلية الكلفانية موجباً؟

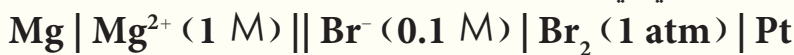
19-4 احسب تركيز ايونات الخارصين في محلول قطب الخارصين اذا كان جهد اختزال الخارصين غير القياسي يساوي (-0.82 V) وجهد اختزاله القياسي $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$

20-4 خلية كلفانية تفاعلها العام في درجة $25^\circ C$.



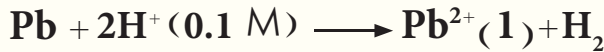
وجهدها القياسي يساوي $(+0.74 \text{ V})$. احسب التغير في الطاقة الحرة.

21-4 احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية التالي في درجة $25^\circ C$:



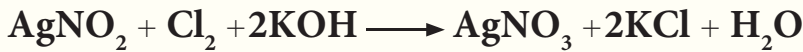
اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2.37 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1.07 \text{ V}$

22-4 ما مقدار التغير في الطاقة الحرة للخلية التالية في درجة 25°C علماً ان $K_{\text{eq}} = 2.3 \times 10^4$ وان التفاعل العام لهذه الخلية:



23-4 احسب جهد قطب غاز H_2 في 25°C وضغط 1 atm اذا علمت ان pH محلوله الالكتروليتي 1

24-4 حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في التفاعل الآتي:



25-4 هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في اناء من النحاس؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$ و $E^{\circ}_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.70 \text{ V}$

26-4 هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس CuSO_4 في اناء من النيكل ام لا يمكن ذلك؟ بين ذلك مع ذكر السبب؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$ و $E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.24 \text{ V}$

27-4 ما هو التيار بالامبير (A) اللازم لترسيب 5 g من الذهب في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي على ملح للذهب حالة التأكسد للذهب فيه (+3)؟

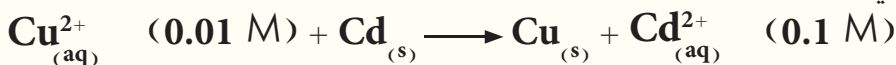
28-4 م يتكون انود وكاثود البطارية الجافة؟ اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام واهم مميزاتهما.

29-4 لماذا يجب ان يكون جهد الخلية الكلفانية موجباً؟

30-4 احسب تركيز ايونات الخارصين في محلول قطب الخارصين اذا كان جهد اختزال الخارصين غير القياسي يساوي (-0.82 V) وجهد اختزاله القياسي $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$

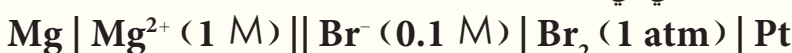
31-4 احسب جهد خلية دانيال اذا علمت ان تركيز كبريتات الخارصين (0.1 M) وتركيز كبريتات النحاس (0.01 M) في درجة 25°C . وان الجهد القياسي للخلية يساوي (1.10 V) ؟

32-4 خلية كلفانية تفاعلها العام في درجة 25°C .



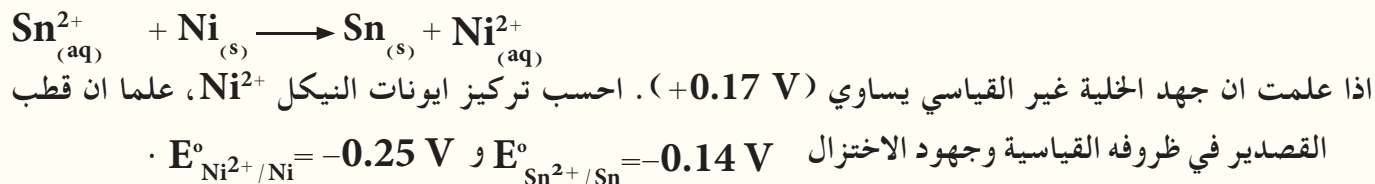
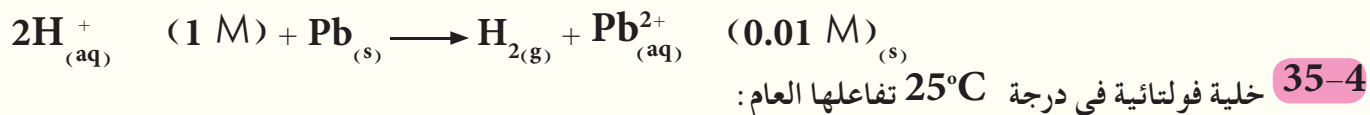
وجهدها القياسي يساوي $(+0.74 \text{ V})$. احسب التغير في الطاقة الحرة.

33-4 احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية التالي في درجة 25°C :



اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2.37 \text{ V}$ و $E^{\circ}_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1.07 \text{ V}$

34-4 ما مقدار التغير في الطاقة الحرة للخلية التالية في درجة 25°C علما ان $K_{eq} = 2.3 \times 10^4$ وان التفاعل العام لهذه الخلية:



36-4 للخلية الاتية:



اذا علمت ان جهد الخلية القياسي يساوي (1.26 V) وجهد الاختزال القياسي للكاديوم يساوي $E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.40\text{ V}$ احسب جهد الاختزال القياسي للالمنيوم؟

37-4 خلية كلفانية في درجة 25°C احد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط 1 atm من غاز الهيدروجين والاخر قطب النيكل تركيز ايوناته فيه 0.01 M ؟ احسب الالاس الهيدروجيني (pH) لخلول قطب الهيدروجين اذا علمت ان مقدار الطاقة الحرة لتفاعل الخلية -48.25 kJ/mol وان جهد اختزال قطب النيكل القياسي -0.25 V ؟

38-4 اذا علمت ان جهد الخلية الاتية:



عند درجة 25°C يساوي 0.9992 فولت. جد تركيز ايونات القصدير (Sn^{2+}) في محلول القطب علما ان قطب الفضة في ظروفه القياسية وجهود الاختزال القياسية $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14\text{ V}$ و $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80\text{ V}$

39-4 امرر تيار كهربائي شدته 10 A خلال 965 s في خلية تحليل كهربائي تحتوي على كبريتات النحاس ما هو وزن النحاس المترسب وعدد ذراته علما ان الكتلة الذرية للنحاس = 63 ؟

40-4 يترسب 0.648 g من احد الفلزات احادي التكافؤ على الكاثود عند امرار تيار كهربائي شدته 3 A لمدة 3 min و 13 s في محلول احد الاملاح لذلك الفلز. احسب الكتلة الذرية للفلز المترسب؟

41-4 احسب عدد الالكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولي لغاز الاوكسجين في STP (معلومة: الحجم المولي لاي غاز عند STP يساوي 22.4 L)؟

علما ان جهود الاختزال القياسية $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14\text{ V}$ و $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13\text{ V}$

42-4 احسب شدة التيار اللازم امراره لمدة 2 hr و 520 s في خلية تحليل الماء كهربائيا لكي يحرر 36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والاكسجين على قطبي الخلية ؟

43-4 اراد احد الصاغة طلاء خاتم بالذهب فامرر تيار كهربائي شدته 10 A في خلية الطلاء الكهربائي تحتوي على احد املاح الذهب فترسب الذهب على الخاتم، لوحظ انه خلال 9.65 s ان 75 % من الكهربائيه قد استهلك لترسيب الذهب فما كتلة الذهب المترسب ؟ الكتلة الذرية للذهب = 197.
حذف

44-4 زن المعادلات الاتية بطريقة نصف التفاعل

- 1) $\text{Al}^{3+} + \text{Hg}_2^{2+} \longrightarrow \text{Al} + \text{Hg}$
- 2) $\text{O}^{2-} + \text{Cl}^{5+} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}^-$
- 3) $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{4+}$

45-4 زن المعادلات الاتية بطريقة نصف التفاعل بوسط حامضي

- 1) $\text{BiO}_3^- + \text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{MnO}_4^{2-}$
- 2) $\text{ICl} \longrightarrow \text{IO}_3^- + \text{I}_2 + \text{Cl}^-$
- 3) $\text{S}^{2-} + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_2$

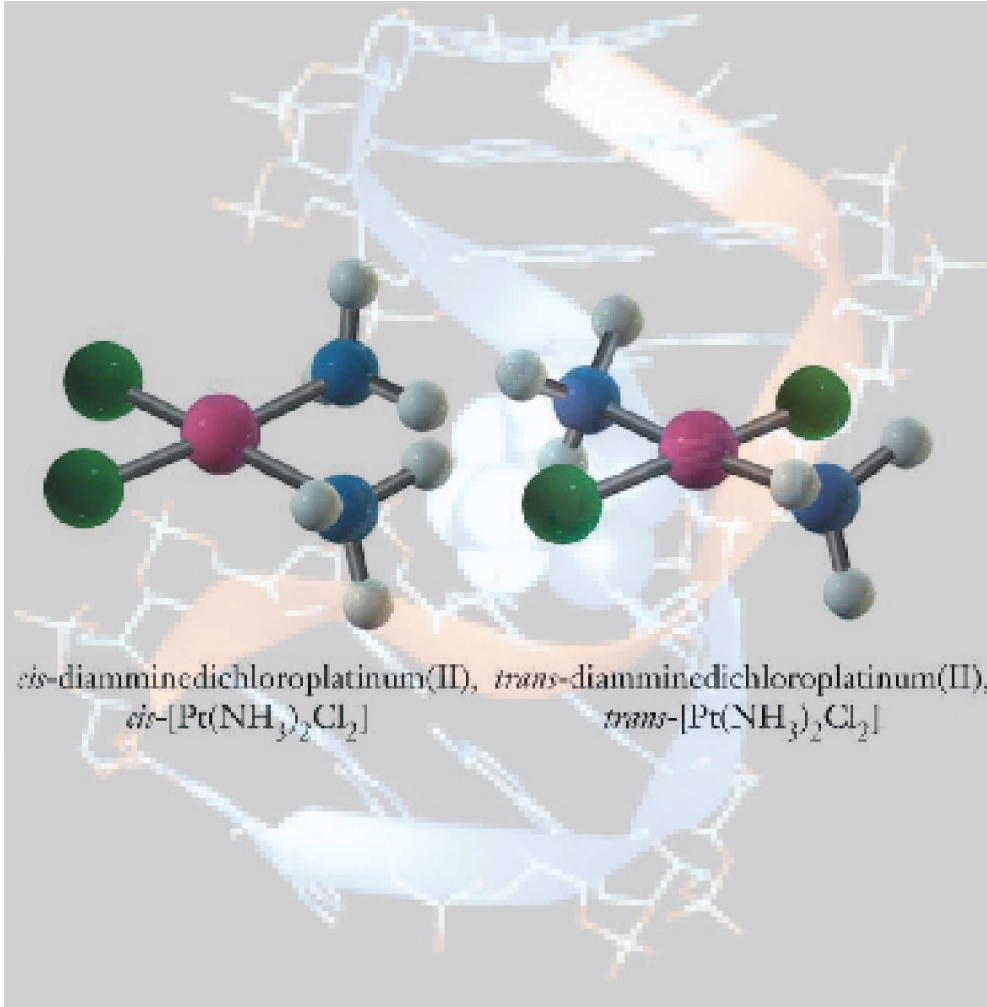
46-4 زن المعادلات الاتية بطريقة نصف التفاعل بوسط قاعدي

- 1) $\text{Zn} + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NH}_3 + [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
- 2) $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}_2$
- 3) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ClO}^- \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$

47-4 هل تحتاج انصاف التفاعلات الاتية لعامل مؤكسد ام لعامل مختزل لحدوثها ولماذا ؟

- 1) $\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$
- 2) $\text{O}^{2-} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$

Coordination Chemistry



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يميز بين الملح المزدوج والمركب التناسقي .
- يحدد صفات المركبات التناسقية و يعرف كيف تطورت الكيمياء التناسقية .
- يحسب التكافؤ الأولي والثانوي للمركبات التناسقية .
- يعرف معنى كل مصطلح من المصطلحات الخاصة بالكيمياء التناسقية .
- يتطلع على أنواع الليكندات .
- يسمي المركبات التناسقية على وفق نظام الـ IUPAC .
- يعدد أنواع النظريات المستخدمة لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية
- يطبق نظرية آصرة التكافؤ على المركبات التناسقية .
- يحدد الأعداد التناسقية والأشكال الهندسية المتوقعة لكل عدد تناسقي .

أصبحت دراسة المركبات التناسقية أو المركبات المعقدة من المجالات الرئيسية في الكيمياء اللاعضوية لما تتميز به من ألوان مختلفة وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة. حيث تلعب هذه المركبات دوراً مهماً وامتزاجاً في الصناعة والزراعة والطب والصيدلة، وفي إنتاج الطاقة النظيفة، التي اختبرت وأكدت أهميتها في الحياة المعاصرة. ومن المركبات المعقدة المهمة في حياتنا هي الهيموكلوبين وفيتامين B12 والكلوروفيل. إن معظم العناصر الفلزية في الجدول الدوري القابلة على تكوين مركبات معقدة، ولكن ستقتصر دراستنا في هذا الفصل على المعقدات التي تكونها بعض العناصر الانتقالية التي تكون متخصصة في معظمها لتكوين هذا النوع من المركبات والتي سبق أن تعرفت عليها.

تسمى العناصر التي تقع ضمن الجدول الدوري بين المجموعتين IIA و IIIA بالعناصر الانتقالية، [الشكل (1-5)] حيث يعد العنصر انتقالياً إذا كان يحتوي على الغلاف الثانوي **d** أو **f** مملوء جزئياً، أما في حالته الحرة أو في أحد مركباته. وتقسّم العناصر الانتقالية إلى قسمين:

1- عناصر مجموعة **d** أو العناصر الانتقالية الرئيسية وتتألف من ثلاث دورات كل منها يحتوي على عشرة عناصر، تدعى بالسلاسل الانتقالية الأولى والثانية والثالثة.

2- عناصر مجموعة **f** أو العناصر الانتقالية الداخلية المتكونة من دورتين كل منهما يحتوي على أربعة عشر عنصراً، وتقع أسفل الجدول الدوري وتسمى اللانثانيدات والأكتنيدات.

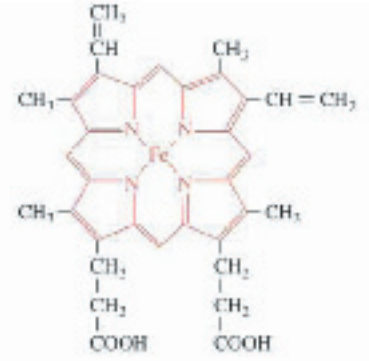
وتتميز العناصر الانتقالية بخواص مشتركة أهمها:

1- أن لها حالات تأكسد متعددة حيث تميل العناصر الانتقالية إلى إظهار أكثر من حالة تأكسد واحدة مع بعض الحالات الشاذة.

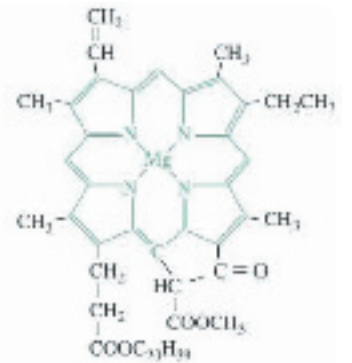
2- تتصف العديد من مركباتها بالصفات البارامغناطيسية حيث إن للعناصر الانتقالية أغلفة **d** أو **f** مملوءة جزئياً بالالكترونات ولذلك فإن ذرات الفلز تحتوي على الكترونات منفردة تميز هذه المواد بخاصية البارامغناطيسية.

3- العديد من مركباتها ملونة.

4- لها ميل كبير لتكوين أيونات أو مركبات معقدة.



الهيموكلوبين



الكلوروفيل



التركيب القفصي للهيموكلوبين

1 IA	2 IIA												13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1 H													5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Li	4 Be												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
11 Na	12 Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB							
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub							

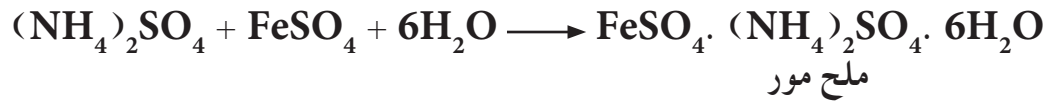
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Ir

الشكل 1-5

موقع العناصر الانتقالية في
الجدول الدوري

2-5 الملح المزدوج والمركب التناسقي

عند مزج محلولي الملح البسيطين المستقرين (كبريتات الامونيوم وكبريتات الحديد (II)) التالين بنسب مولية بسيطة ثم تبخير المحلول الناتج سنحصل على حبيبات مركب جديد يدعى مركب إضافة (Addition compound). كما هو مبين في المعادلة أدناه :



وعند اذابة كبريتات النحاس $CuSO_4$ في مذيب معين وازدادة الامونيا إليه نحصل على مركب الاضافة الاتي :



أ- الملح المزدوج Double Salt

وهو مركب إضافة مستقر يعطي عند إذابته في الماء الايونات المكونة له كافة، وفي هذه الحالة يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة. وعلى سبيل المثال، فعند إذابة ملح مور (Mohr's salt) المزدوج المحضر في المعادلة الأولى أعلاه يعطي أيونات Fe^{2+} و NH_4^+ و SO_4^{2-} التي يمكن التأكد من وجودها في المحلول باستخدام الطرائق الشائعة للكشف عنها.

ب- المركب التناسقي Coordination Compound

وهو مركب إضافة مستقر ولكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء. وفي هذه الحالة فان الصفات المستقلة لقسم من الايونات

المكونة له سوف تختفي. وعلى سبيل المثال، فعند إذابة المركب التناسقي $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ واخضر في المعادلة الثانية أعلاه في الماء فإنه لن يعطي الأيونات التي تكون منها (Cu^{2+} و SO_4^{2-}) بل يعطي ايون SO_4^{2-} فقط ويكون ايون Cu^{2+} ضمن الايون المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ وعلى وفق المعادلة أدناه:



وبالتالي فإن هذا المركب في المحلول يعطي كشافاً للأيون SO_4^{2-} فقط ولا يعطي كشف لأيون Cu^{2+} ، لذلك يكتب المركب التناسقي بالشكل $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. يتكون هذا المركب التناسقي من أيون معقد موجب $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ وأيون سالب بسيط (SO_4^{2-}). ويمكن للمركب التناسقي أيضاً أن يتكون من أيون معقد سالب وايون موجب بسيط، كما في الأمثلة الآتية:



أيون سالب معقد أيون موجب بسيط مركب تناسقي



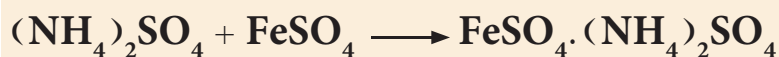
أيون سالب بسيط أيون موجب معقد مركب تناسقي
وهناك مركبات تناسقية لا تذوب في الماء لعدم قدرتها على التأين وبالتالي لن تعطي أي أيونات عند وجودها بتماس مع الماء مثل $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

مثال 1-5

وضح لماذا يصنف المركب $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ كملح مزدوج بينما يصنف المركب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ كمركب معقد (مركب تناسقي)؟

الحل:

يتكون المركب $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ من مزج محلولي كبريتات الحديد (II) وكبريتات الامونيوم وفق المعادلة الآتية:



والمركب الناتج هو ملح مور خالي من الماء، وعند ذوبانه في الماء فإنه يعطي أيونات Fe^{2+} و NH_4^+ و SO_4^{2-} . ويتم التأكد من وجودها في المحلول باستخدام طرائق الكشف الشائعة لكل أيون منها.

اما عند اذابة المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ في الماء فيكون على وفق المعادلة :

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + 3K^+$$

حيث يلاحظ اختفاء ايونات Fe^{3+} المستقلة لانها تكون ضمن الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ وبالتالي فإن الخلول المعقد في الماء يعطي كشف لأيون K^+ فقط ولا يعطي كشف لأيون Fe^{3+} وأيون CN^- . وهذا يعني ان المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ هو ملح مزدوج بينما المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ هو مركب تناسقي .

3-5 تطور الكيمياء التناسقية

يعد تحضير المركب كلوريد سداسي أمين الكوبلت (III) $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ في عام (1798) البداية الحقيقية للكيمياء التناسقية. وقد أثار تحضير هذا المركب اهتماما كبيرا لما له من صفات فريدة كان من الضروري تفسيرها. فكيف يمكن لهذا المركب $CoCl_3$ ان يتحد مع الامونيا وكلاهما مركبان مستقران ولهما تكافؤ مشبع لتكوين مركب آخر مستقر أيضا. وتفسير ذلك لم يتم إلا بعد مرور قرن من الزمن، تم خلالها تحضير ودراسة خواص العديد منها حيث ظهرت عدة نظريات لتفسير تكوين هذه المركبات إلا أن مصيرها كان الإهمال لأنها لم تتمكن من تفسير النتائج العملية. وكانت احدى هذه النظريات هي نظرية السلسلة (Chain Theory) والتي اقترحت من قبل احد العلماء في السويد الذي انتهج نفس المفهوم الذي عرف عن تكوين سلاسل بين ذرات الكربون في الكيمياء العضوية. ولم تنجح هذه النظرية في تفسير الخواص كافة لهذا النوع من المركبات.

1-3-5 نظرية فرنر التناسقية Werner's Coordination Theory

استنبط فرنر نظريته والتي أصبحت لاحقا أساسا للنظريات الحديثة بالاعتماد على الفرضيات الآتية:

- 1- تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ، تكافؤ أولي متأين يمثل بخط متقطع (-----) والذي يعرف بحالة التأكسد (Oxidation state)، وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل (—) ويعرف بالعدد التناسقي (Coordination number).
- 2- يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد إشباع كلا التكافؤين، حيث تتشبع التكافؤات الأولية بأيونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتشبع بأيونات سالبة أو جزيئات متعادلة.

3- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى بالمجال التناسقي (Coordination sphere) حول ايون الفلز المركزي وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية.

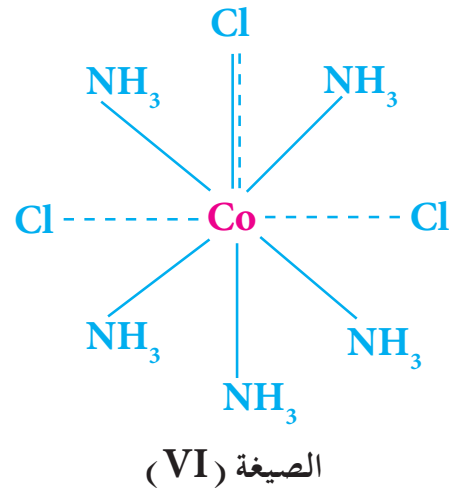
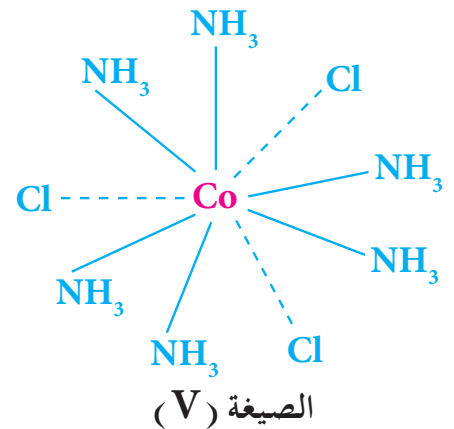
مثلاً فرنر التآصر بين الكوبلت وبين ايونات الكلوريد وجزيئات الامونيا في المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ بالصيغة (V)، والتي يمكن التعبير عنها بالصيغة الجزيئية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. حيث تكون الحالة التأكسدية (التكافؤ) للكوبلت (+3) ولذلك تعمل ايونات الكلوريد الثلاثة على اشباع هذه التكافؤات الأولية (معادلة شحنة ايون الكوبلت). أما التكافؤ الثانوي أو عدد التناسق فيشبع من قبل جزيئات الامونيا المتعادلة الست، وبهذا يكون التكافؤ الثانوي للكوبلت (III)، والذي يتمثل بالعدد التناسقي، يساوي (6).

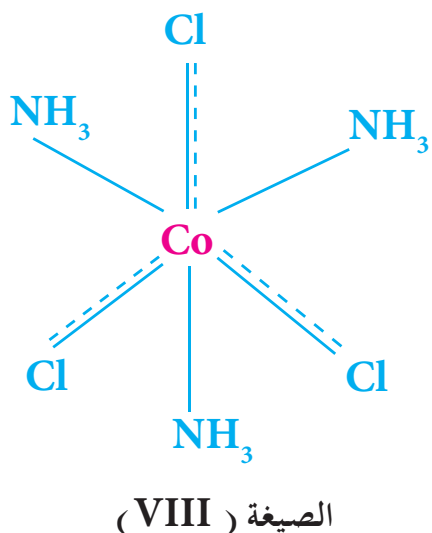
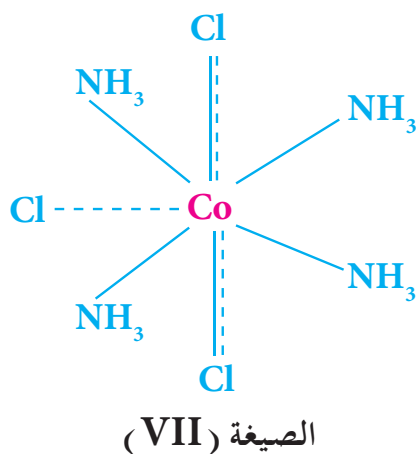
وتسمى جزيئات الامونيا السمت في هذه الحالة بالليكندات (Ligands). يرتبط الليكند حسب هذه النظرية مع الفلز بأواصر تناسقية داخل المجال التناسقي للفلز، ولا تعتبر أيونات الكلوريد ليكندات حيث تكون خارج مجال التناسق وترتبط بالفلز بأواصر أيونية. و تترسب جميعها عند إضافة محلول نترات الفضة.

أما المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ فقد مثله فرنر بالصيغة (VI). وهنا نجد أن احد ايونات الكلوريد قد قامَ باشباع كلا التكافؤين الأولي والثانوي وعبر عن الآصرة التي تربطه بالفلز بالخطين المستمر والمتقطع (-----)، ولهذا فايون الكلوريد هذا لا يترسب بسهولة عند إضافة محلول نترات الفضة كونه أصبح مرتبطا ارتباطا قويا مباشرة بذرة الكوبلت داخل المجال التناسقي. كما أن الايون المعقد الموجب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ يحمل شحنة مقدارها (+2) لان $(+3) + (-1) = +2$ ولهذا يمثل المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ بالصيغة الجزيئية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ في الوقت الحاضر.

هل تعلم

ان فهمنا لطبيعة المركبات المعقدة في الوقت الحاضر يعود لنظرية فرنر البارعة، عند اقتراحه لنظرية التناسق التي تحمل اسمه وهو في السادسة والعشرين من عمره. وهو أول كيميائي يهتم بالكيمياء اللاعضوية حصل على جائزة نوبل للكيمياء عام 1913.



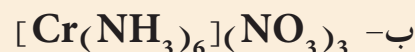


ويمثل المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ حسب هذه النظرية بالصيغة (VII) حيث يشبع اثنان من ايونات الكلوريد كلا من التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي ولهذا فإنهما يرتبطان بقوة في مجال التناسق، وبإضافة محلول نترات الفضة يترسب ايون كلوريد واحد فقط موجود خارج مجال التناسق. ويتفكك هذا المركب في المحلول الى ايونات $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ و Cl^- ولهذا يرمز له بالصيغة الجزيئية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

أما المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ والذي يتمثل حسب هذه النظرية بالصيغة (VIII) فهو لا يعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة اليه ويمكن تمثيله بالصيغة الكيميائية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. ان عدم ترسب ايونات الكلوريد عند إضافة محلول نترات الفضة يعني ان هذا المركب لا يتأين في المحلول وهذا عكس ما توقعته نظرية السلسلة. وقد بينت النتائج العملية ان مركبات من هذا النوع لا تتأين في المحلول مما برهن على عدم صحة نظرية السلسلة وعزز فرضيات نظرية التناسق.

مثال 2-5

ما التكافؤ الأولي (حالة التأكسد) والتكافؤ الثانوي (عدد التناسق) للفلز المركزي في المركبين الاتيين:



الحل:

أ- نعرف ان كل ايون بوتاسيوم له شحنة +1

∴ الأيون السالب هو $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ اي يحمل شحنة مقدارها (-4) وعليه:

$$\text{Fe}^{(x)} + (\text{CN}^-)_6 = -4$$

$$\therefore x + 6 \times (-1) = -4$$

$$x = +2$$

لذا فالتكافؤ الأولي يساوي +2 اما التكافؤ الثانوي فيساوي 6 وهو عدد الليكنندات المتصلة مباشرة بالفلز او التي توضع داخل الاقواس المربعة.

ب- بما أن كل ايون نترات يحمل شحنة (-1) وأن الأمونيا متعادلة ∴ الايون الموجب هو $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ اي يحمل شحنة مقدارها (+3) وعليه:



$$\therefore x + 0 \times 6 = +3$$

$$x = +3$$

لذا فالتكافؤ الاولي يساوي 3+ اما التكافؤ الثانوي فيساوي 6.

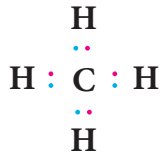
تمرين 1-5

كم هو التكافؤ الاولي والتكافؤ الثانوي للحديد في المركب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ؟

ج : 3+ ; 6.

5-3-2 حوامض وقواعد لويس

يمثل كل من جزيء الميثان (CH_4) وجزيء الامونيا (NH_3) على وفق

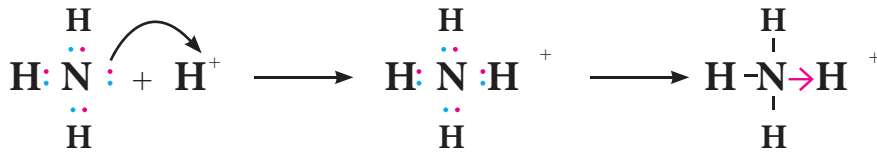


الميثان

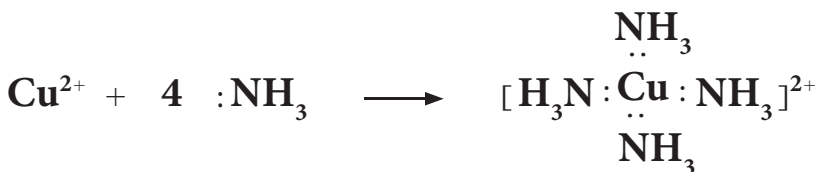


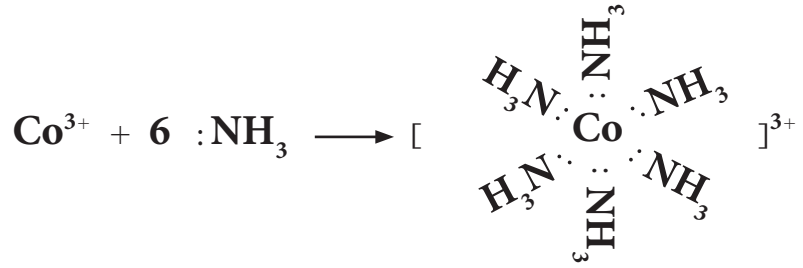
الامونيا

يظهر رمز لويس لكل من جزيء الميثان والامونيا أن هناك نقطة اختلاف جوهرية مهمة جدا بينهما، وهي وجود مزدوج الكتروني على ذرة النتروجين لا تشترك في تكوين آصرة مع ذرة هيدروجين مما يجعل جزيء الامونيا ذا قابلية للتفاعل مع ذرات أخرى عن طريق اشراك هذا المزدوج الالكتروني. تسمى الاصرة المتكونة نتيجة لاشترك مزدوج الكتروني (مزدوج غير مشترك في تكوين آصرة) كما في ذرة النتروجين مع ذرة اخرى تمتلك اوربيتال فارغ مهياً لاستقباله بالآصرة التناسقية (Coordination bond)، ويعبر عنها بسهم (→) يتجه من الذرة الواهبة الى الذرة المستقبلة للمزدوج الالكتروني، كما هو في تفاعل الامونيا مع البروتون لتكوين ايون الامونيوم الموجب.



كما يمكن للامونيا اشراك هذا المزدوج الالكتروني مع مركبات أخرى اضافة لايون الهيدروجين، كما في معقد أمين الفلز عندما يهب النتروجين المزدوج الالكتروني الى ايون الفلز كما هو في التفاعلات الآتية:





تُعدُّ هذه التفاعلات تفاعلات تحدث بين حوامض وقواعد بمفهوم لويس، حيث تُعدُّ الامونيا واهبة للإلكترونات ولهذا فهي قاعدة حسب مفهوم لويس، أما الايون الفلزي الذي استقبل هذا المزدوج الالكتروني فيعد حامضاً حسب مفهوم لويس. ونتيجة لهذا التفاعل تتكون الآصرة التناسقية، ويدعى ناتج التفاعل المتكون بالمعقد التناسقي. وباختصار يمكن القول إن هذا التفاعل هو عبارة عن تفاعل قاعدة لويس الذي يسمى الليكند مع حامض لويس والذي يسمى الايون أو الفلز المركزي.

مما تقدم، نلاحظ استخدام عدد من المصطلحات خاصة بالمركبات التناسقية، لهذا يجب أن نتعرف على هذه المصطلحات ومصطلحات أخرى سترد لاحقاً في هذا الفصل وكالاتي:

1- الليكند

جزيء أو أيون سالب أو موجب الشحنة يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة واحدة أو اكثر مانحة للمزدوجات الالكترونية. وعندما يهب الليكند مزدوجاً واحداً من الالكترونات فإنه يدعى أحادي المخلب (Monodentate) وعندما يهب مزدوجين من الالكترونات يدعى ثنائي المخلب (Bidentate) وعندما يهب أكثر من مزدوجين من الالكترونات يدعى متعدد المخلب (Multidentate).

2- الايون المركزي

تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلة (Acceptor) للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائياً بالليكند بآصرة تناسقية. تسمى هذه الذرة المركزية بالايون المركزي.

3- المعقد التناسقي Coordinate Complex

وهو المركب الناتج من اتحاد الايون المركزي مع عدد من الليكندات بوساطة أو اصر تناسقية.

4- عدد التناسق Coordination Number

هو عدد الجزيئات أو الايونات (الليكنندات) التي ترتبط بالايون الفلزّي المركزي مضروباً في عدد المخالب التي يملكها الليكند اي انه يساوي عدد الأواصر التناسقية . واكثر أعداد التناسق شيوعاً هي 2 و 4 و 6 ، وأما أعداد التناسق الفردية فهي نادرة . إن للذرة المركزية في المعقدات التناسقية تكافئين احدهما عدد التأكسد والثاني هو عدد التناسق ، في حين يكون لها في المركبات البسيطة تكافؤ واحد هو عدد التأكسد فقط . فمثلا للحديد في الأيون المعقد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ عدد تأكسدي يساوي (2+) وعدد تناسقي يساوي (6) ، أما شحنة الايون المعقد فهي ناتج الجمع الجبري للشحنات في الأيون المعقد وهي تساوي (-4) (المجموع الجبري لشحنة ايون الحديد (II) (2+) وشحنات ايونات السيانيد (CN^-) الست (-6) .

5- الايون المعقد Complex Ion

وهو صنف مشحون بشحنة موجبة او سالبة ويحتوي على ذرة فلز مركزية وعدد مناسب من الليكنندات تحيط بها . وقد تكون الذرة المركزية متعادلة او لها عدد تأكسد موجب او سالب ، اما الليكنندات فقد تكون جزيئات متعادلة او ايونات سالبة او موجبة الشحنة عموماً . ومن الامثلة على ذلك :



6- معقد متعادل Neutral Complex

يسمى المعقد الذي لا يحمل شحنة بالمعقد المتعادل وهو لا يتأين في الماء . ومن الامثلة على المعقدات المتعادلة هي :



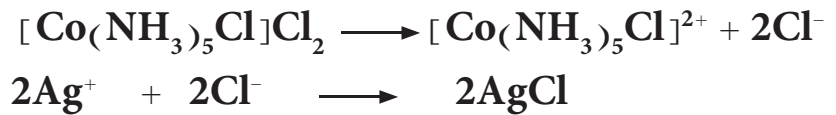
7- مجال التناسق Coordination Sphere

يعبر عن المركب المعقد جزيئياً بحيث تكون ذرة الفلز المركزية والليكنندات المتصلة به داخل أقواس مربعة [] . تدعى هذه الاقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي (Inner sphere) ، بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الاقواس المربعة (خارج مجال التناسق للمعقد) بمجال التأين (Ionisation sphere) أو المجال الخارجي

هل تعلم

ان المركب ثنائي امين ثنائي كلورو بلاتين (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ هو دواء فعال ضد بعض انواع السرطان حيث يقوم هذا المركب بالارتباط مع الحامض النووي DNA حيث يتم إبدال ايوني الكلوريد بذرتي نتروجين مانحة على جزيء DNA . وهذا يؤدي الى خطأ (طفرة) في تكرار ترتيب الحوامض الامينية في DNA حيث تدمر الخلايا السرطانية .

(Outer sphere) للمعقد . وعلى سبيل المثال يكون المجال التناسقي للمعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ مكون من ايون الفلز المركزي Co^{3+} وستة ليكنندات متكونة من خمـس جزيئات امونيا وايون كلوريد واحد Cl^- ، أما الجزء الذي يحتوي على ايونين Cl^- فهو المجال الأيوني . لذلك فان المكونات التي تكتب داخل المجال الأيوني لها القابلية على التأين وبالتالي بالإمكان ترسيبها بأحد كواشف الترسيب المناسبة ، بينما المكونات التي تكتب داخل المجال التناسقي فليس لها القابلية على التأين وبالتالي ليس بالإمكان ترسيبها . مثال ذلك :



راسب ابيض

أي : إن أيوني Cl^- الموجودين في مجال التأين يمكن ترسيبهما من محلول المعقد على شكل كلوريد الفضة (راسب ابيض) بإضافة محلول نترات الفضة (AgNO_3) ، بينما ايون Cl^- الموجود في المجال التناسقي غير متاين في أعلاه .

8- الكيمياء التناسقية Coordination Chemistry

وهو ذلك الجزء من الكيمياء اللاعضوية المعني بدراسة المركبات التناسقية وصفاتها .

4-5 انواع الليكنندات

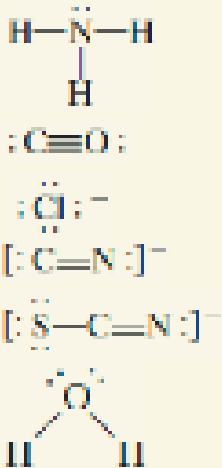
أ- ليكنندات أحادية المخلب

إن الغالبية العظمى من هذه الليكنندات هي عبارة عن ايونات سالبة أو جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوج الكتروني واحد الى ايون الفلز الموجب ، وهي تحوي في تركيبها الكيميائي على ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز مثل الايونات Cl^- و F^- و Br^- و CN^- وجزيئات مثل الامونيا (NH_3) والكيل امين RNH_2 والبيريدين ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) وجزيئات الماء H_2O . وتسمى مثل هذه الليكنندات بالليكنندات أحادية المخلب أو احادية السن .

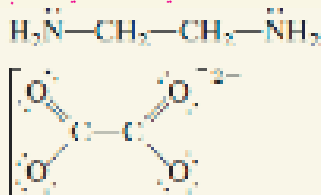
ب- ليكنندات ثنائية المخلب

هناك العديد من الايونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الارتباط بايون الفلز عبر أكثر من ذرة واحدة (تمتلك مزدوج الكتروني غير مشترك في التفاعل) مكونة مركبات حلقية ، مثل ايون الاوكزالات $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ وجزيئة اثيلين ثنائي امين $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

ليكنندات احادية المخلب

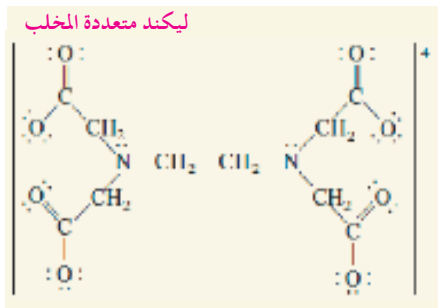


ليكنندات ثنائية المخلب



ج- ليكندات متعددة المخلب

وتشمل ليكندات معقدة تحتوي على ثلاث أو أربع وأحيانا حتى أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في بناء اواصر تناسقية. وكمثال على ذلك الليكند اثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك (EDTA). وهو ليكند سداسي السن لاحتوائه على ست ذرات قادرة على الارتباط التناسقي. ويوضح الجدول (1-5) امثلة لبعض انواع الليكندات احادية وثنائية المخلب.



امثلة لبعض انواع الليكندات احادية وثنائية المخلب

الجدول 1-5

ليكندات احادية المخلب			
اسم الليكند	تركيب الليكند	اسم الليكند	تركيب الليكند
كاربونيل	CO	نايترو سيل	NO
اكوا	H ₂ O	امين	NH ₃
مثيل امين	CH ₃ NH ₂	ثايوسييانو	SCN
خلاتو	CH ₃ COO ⁻	ازيدو	N ₃ ⁻
سيانو	CN ⁻	يوربا	{(NH ₂) ₂ CO}
كلورو	Cl ⁻	برومو	Br ⁻
ليكندات ثنائية المخلب			
اثيلين ثنائي امين (en)	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	هايدرازينيوم	NH ₂ NH ₃ ⁺
او كزاليتو	C ₂ O ₄ ²⁻	كاربونيوتو	CO ₃ ²⁻
نتراتو	NO ₃ ⁻		

6-5 تسمية المركبات التناسقية

يتم اتباع القواعد التي أوصت باستخدامها الهيئة المختصة في تسمية المركبات اللاعضوية في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) لتسمية المركبات التناسقية وكما يأتي:

1- عند تسمية مركب ايوني، يسمى الايون السالب أولاً ثم يتبع بالايون الموجب، كما هو الحال في تسمية الأملاح البسيطة (مع ملاحظة عند التسمية باللغة الانكليزية يسمى الايون الموجب أولاً ثم يتبع بالايون السالب). فمثلا يسمى الملح البسيط NaCl بـكلوريد الصوديوم (Sodiumchloride) بينما يسمى المعقد التناسقي [Cr(NH₃)₆]Cl₃ بـكلوريوم سداسي امين الكروم (III) (Hexaammine chromium (III) chloride).

2- في المركبات التناسقية، تسمى الليكنندات أولاً ثم الفلز وفي حالة وجود أكثر من ليكند فإنها تذكر في التسمية حسب الترتيب الأبجدي للحروف باللغة الانكليزية، لكن التسمية تكون باللغة العربية، مثل:



كلوريد رباعي أكوا ثنائي كلورو الكروم (III)

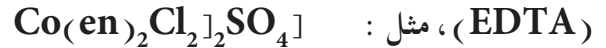
Tetraaqua dichloro chromium(III) chloride

3- تنتهي الليكنندات السالبة بالحرف (و) وباللغة الانكليزية بالحرف

(o) بينما تسمى الليكنندات المتعادلة باسم الجزيئة دون تغيير عدا الماء فيسمى أكوا (aqua) والامونيا بالأمين و (ammine) حيث يتكرر الحرف m عند كتابتها باللغة الانكليزية مرتين عند التعبير عن الامونيا لتفريقها عن الأمينات الأخرى حيث تكتب باستخدام حرف m واحد. أما الليكنندات الموجبة (والتي هي نادرة) فتنتهي ب (يوم) (ium).

4- تستعمل البادئات ثنائي (di) وثلاثي (tri) ورباعي (tetra)..... الخ

قبل أسماء الليكنندات البسيطة مثل برومو ونايترو وغيرها عندما يوجد أكثر من ليكند من نفس النوع في المعقد، في حين تستخدم البادئات بس (bis) وترس (tris) قبل أسماء الليكنندات المعقدة مثل اثلين ثنائي أمين والذي يرمز له (en) واثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك والذي يرمز له



كبريتات ثنائي كلورو بس (اثيلين ثنائي امين) الكوبلت (III)

Dichloro bis (ethylenedi amine) cobalt (III) sulphate

5- يعبر عن حالة التأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتخصر بين قوسين

مباشرة بعد اسم الفلز. عندما تكون حالة التأكسد مساوية صفراً فيستعمل



رباعي كاربونيل نيكل (0)

Tetracarbonyl nickel(0)

6- عندما يكون المعقد ايونا سالبا ينتهي اسم الفلز المركزي ب (ات) (ate) وفي

أكثر الأحيان تستعمل الأسماء اللاتينية للفلز (مثلاً الحديد فيرم والصوديوم

نتروم والرصاص بلمبم .. الخ). أما في المعقدات الأيونية الموجبة أو المتعادلة

فيبقى اسم الفلز المركزي دون أي تغيير. مثل:

التسمية!

عند كتابة الاسم العلمي باللغة الانكليزية لا توضع فراغات عند كتابة الاسم العلمي للايون السالب او الايون الموجب ولكن يوضع فراغ واحد بين اسم الايون الموجب واسم الايون السالب. ولكننا لم نتبع هذا السياق العلمي وذلك لتسهيل كتابة الاسم العلمي باللغة العربية.



سداسي سيانو فيرات (II) الكالسيوم
Calcium hexacyano ferrate(II)



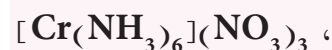
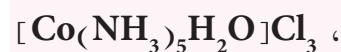
كبريتات سداسي اكوا حديد (II)
Hexa aqua iron (II) sulphate



بس (ثنائي مثيل كلايكسيماتو) نيكل (II)
Bis(dimethyl glyoximato) nickel(II)

تمرين 5-5

سم المعقدات التناسقية الآتية:



7-5 نظريات التآصر في المركبات التناسقية

لقد كانت نظرية السلسلة ونظرية التناسق لفرنر لتفسير بنية المعقدات التناسقية مقدمة بسيطة لفهم التآصر في المركبات التناسقية، تلى ذلك توسعا واهتماما كبيرين نتج عنهما ثلاث نظريات تستعمل في الوقت الحاضر لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية هي:

1- نظرية أصرة التكافؤ (VBT) Valence Bond Theory

2- نظرية المجال البلوري (CFT) Crystal Field Theory

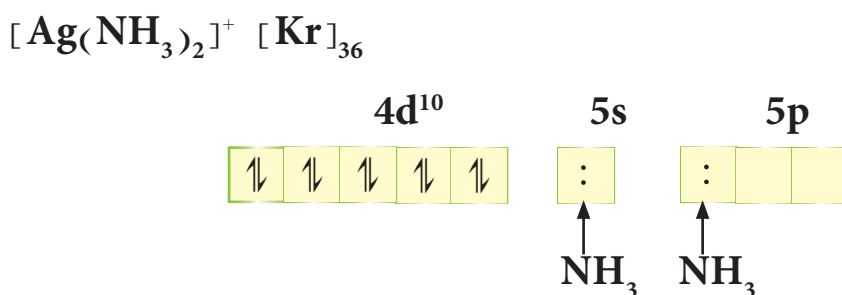
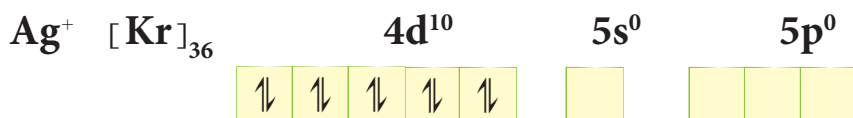
3- نظرية الاوربيتال الجزيئي (MOT) Molecular Orbital Theory

وسنقوم في هذه المرحلة الدراسية بشرح مبسط لنظرية أصرة التكافؤ فقط، تاركين دراسة كل من نظرية المجال البلوري ونظرية الاوربيتال الجزيئي للمراحل الجامعية.

5 - 7 - 1 نظرية أصرة التكافؤ

لقد تم تطبيق مفهوم أصرة التكافؤ على المركبات التناسقية وبنجاح كبير التي يطلق عليها عادة اسم نظرية أصرة التكافؤ للمركبات التناسقية، وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين والشكل الهندسي للذرة المركزية. ويعد تكوين المعقد حسب هذه النظرية تفاعلا بين قاعدة لويس (الليكند) وحامض لويس (الفلز) مع تكوين أصرة تناسقية بين الليكند والفلز. تمثل في هذه النظرية اوربيتالات الفلز بمربعات (أو في بعض الاحيان دوائر) لبيان توزيع الكترولونات الغلاف الخارجي للفلز والالكترولونات الآتية من الليكندات. وسنقوم بتطبيق هذه النظرية على المركبات التناسقية ذات الاعداد التناسقية 2 و 3 و 4 فقط تاركين تطبيق النظرية على الاعداد التناسقية الاعلى الى المراحل الدراسية القادمة.

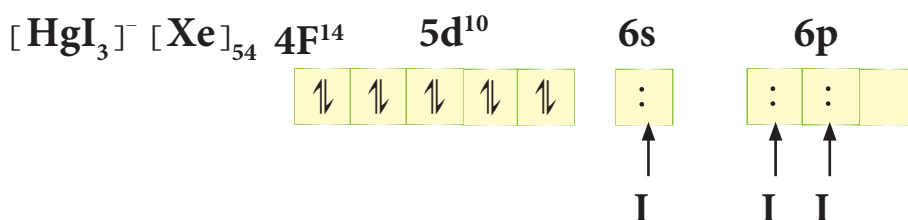
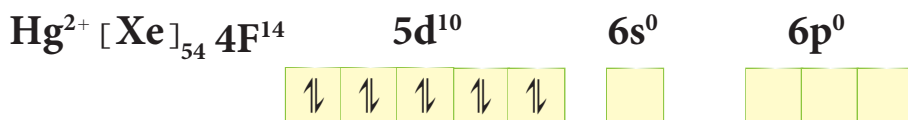
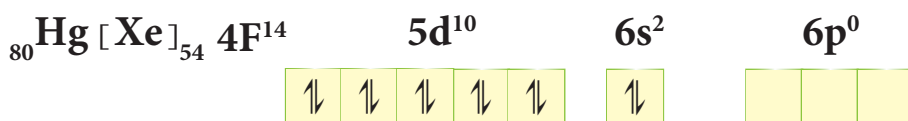
فمثلا في حالة الأيون المعقد ثنائي امين الفضة (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للفضة والترتيب الالكتروني في المعقد كالاتي :



تمرين 5-6

اعتمادا على VBT بين توزيع الكترولونات الفلز والالكترولونات الاتية من الليكندات للمعقد $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$

- اربعة الكترولونات اتية من ليكندين
- نوع التهجين sp من اشترك اوربيتال واحد من s واوربيتال واحد من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد خطي (Linear) .
- صفة الايون المعقد دايا مغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترولونات منفردة فيه .
- أما الايون المعقد ثلاثي يودو زئبقات (II) $[\text{HgI}_3]^-$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز الزئبق والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي :



– ستة الكترولونات آتية من ثلاث ليكنندات .

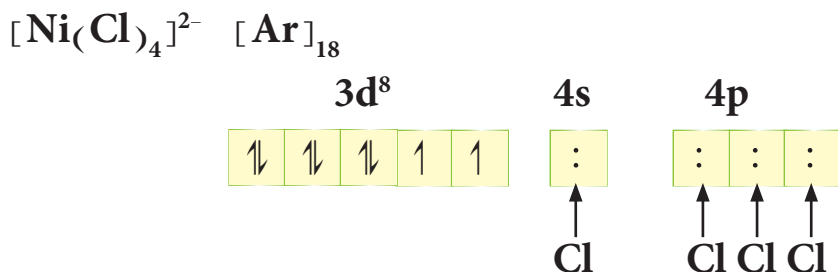
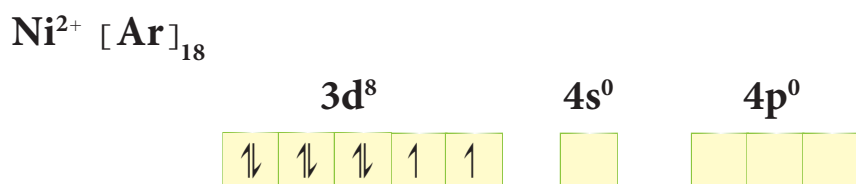
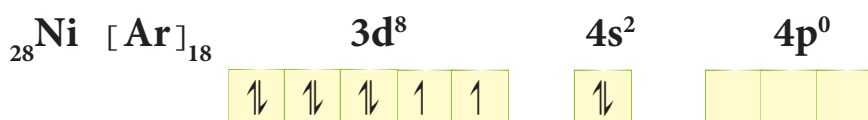
– نوع التهجين sp^2 من اشتراك أوربيتال واحد من s وأوربيتالين من p في التآصر .

– شكل الايون المعقد مثلث مستو (Trigonal planar) .

– صفة الايون المعقد دايمغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترولونات منفردة فيه .

أما الايون المعقد رباعي كلورو نيكلات (II) $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للنيكل والترتيب الالكتروني في المعقد

كما يأتي :



– ثمانية الكترولونات آتية من أربع ليكنندات .

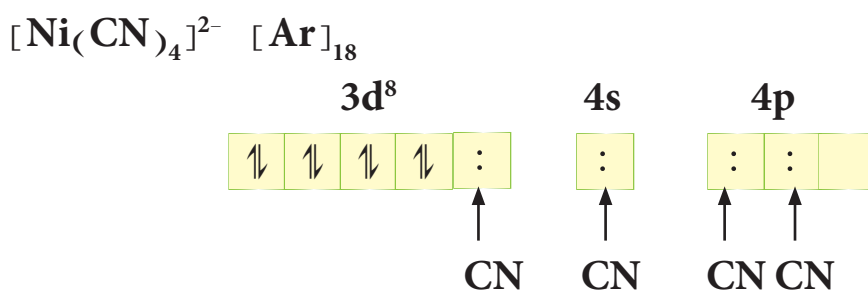
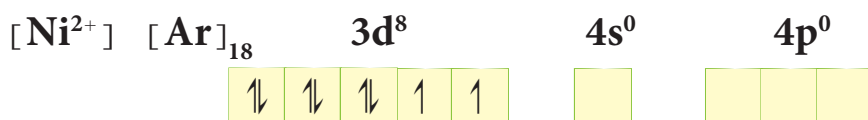
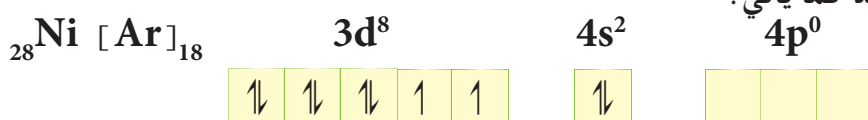
– التهجين sp^3 من اشتراك أوربيتال واحد من s وثلاثة أوربيتالات من p في التآصر .

– شكل الايون المعقد رباعي الواجه منتظم (Tetrahedral) .

– صفة الايون المعقد بارامغناطيسي نتيجة لوجود الكترولونين غير مزدوجين .

أما في حالة الايون المعقد رباعي سيانو نيكلات (II) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للنيكل والترتيب الالكتروني في المعقد

كما يأتي :



- ثمانية الكترولونات آتية من اربعة ليكنندات .

- نوع التهجين dsp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من d واوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر .

- شكل الايون المعقد مربع مستوي (Square planer) .

- صفة الايون المعقد دايمغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترولونات منفردة فيه .

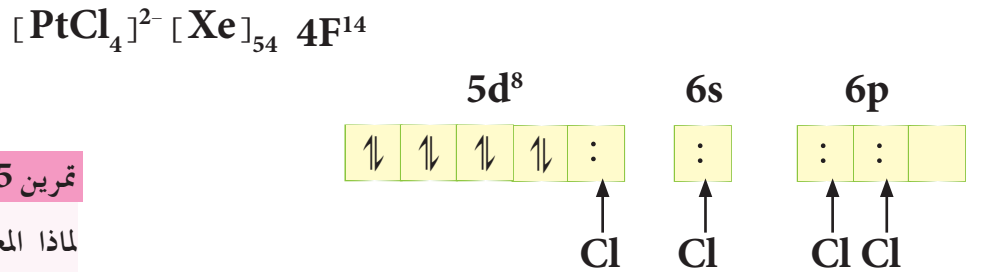
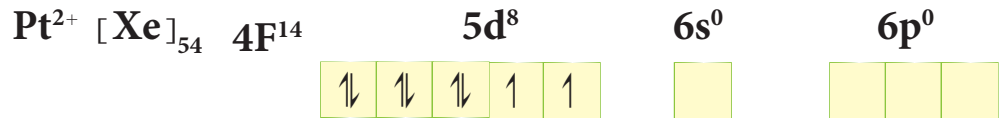
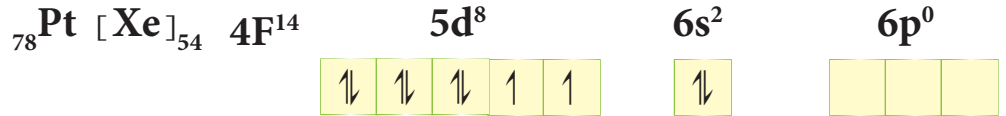
الجدول (3-5)

بعض انواع الليكنندات الضعيفة والقوية

ليكنندات قوية	
الاسم	الرمز
سيانيد	CN^-
امونيا	NH_3
اثلين ثنائي امين	$NH_2CH_2CH_2NH_2$
نتريت	NO_2^-
كاربونيل	CO
بيريدين	C_5H_5N

ليكنندات ضعيفة	
الاسم	الرمز
يوديد	I^-
بروميد	Br^-
كلوريد	Cl^-
فلوريد	F^-
هيدروكسيد	OH^-
ماء	H_2O

نلاحظ من المثالين السابقين أن الكترولونات d المنفردة بقيت على ما هي عليه في حالة المعقد $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ بينما أصبحت مزدوجة في حالة المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ، أي أن لنوع الليكند تأثيراً مهماً في هذه الحالة حيث أن الايون CN^- يُعدُّ ليكنداً قوياً؛ لأنه يجعل الالكترولونات المنفردة في المعقد المتكون مزدوج، بينما يعتبر الايون Cl^- ليكند ضعيف لأنه غير قادر على جعل الالكترولونات المنفردة مزدوج. وعليه تصنف الليكنندات المعروفة حسب سلسلة الطيف الكيميائي الى ليكنندات قوية وليكنندات ضعيفة. يوضح الجدول (3 - 5) بعض أنواع الليكنندات القوية والضعيفة. أما في حالة عناصر السلسلتين الانتقاليتين الثانية والثالثة فان معقداتها رباعية التناسق تكون ذات أشكال هندسية من نوع مربع مستوي (تهجين dsp^2) بغض النظر عن كون الليكند قوياً أو ضعيفاً. وفي هذه الحالة يكون السبب هو حجم الايون الكبير مقارنة بحجم الايون في السلسلة الانتقالية الأولى، وعليه في حالة المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز البلاتين والترتيب الالكتروني في المعقد كالآتي:



تمرين 5-7

لماذا المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ بارامغناطيسي بينما المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ دايمغناطيسي؟
وضح ذلك وفق نظرية آصرة التكافؤ.

- نوع التهجين dsp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من d واوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر .

- شكل الايون المعقد مربع مستوي

- صفة الايون المعقد دايمغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترولونات منفردة فيه .

هل تعلم

انه يمكن قياس قيمة الزخم المغناطيسي للمعقدات عملياً باستخدام جهاز خاص بذلك يسمى مقياس الزخم المغناطيسي.

ويمكن معرفة التهجين وبالتالي الشكل الهندسي للمركبات المعقدة وخاصة التي تكون ذرتها المركزية ذات عدد ذري مفرد من خلال حساب عدد الالكترونات المنفردة في مركباتها المعقدة. ويعرف الزخم المغناطيسي (μ) الناتج من برم الالكترونات وفق المعادلة الاتية: $\mu (B.M) = [e(e+2)]^{1/2}$ حيث أن $e =$ عدد الالكترونات المنفردة و أن $B.M$ هي وحدة لقياس الزخم المغناطيسي تسمى بور مغنيتون (Bohr Magneton). ولتوضيح ذلك نأخذ المثال 5-5.

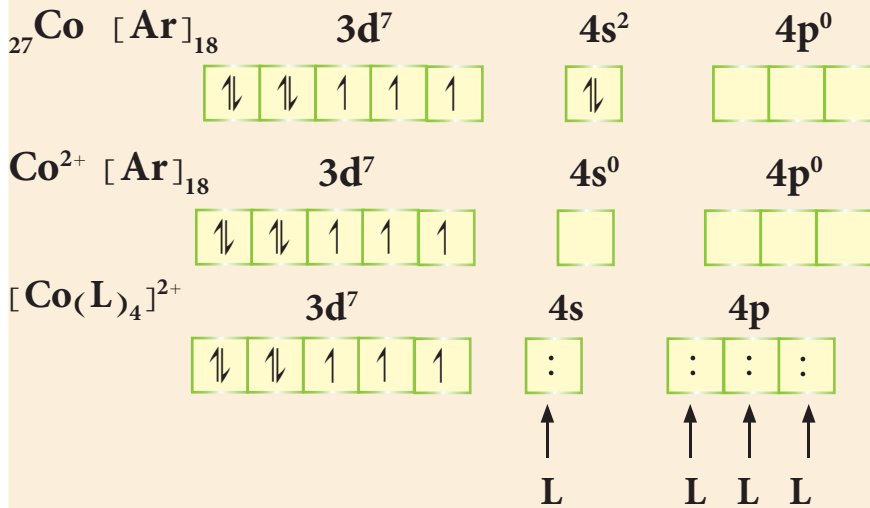
مثال 5-5

لنفرض أن للكوبلت (II) المعقد $[\text{Co}(\text{L})_4]^{2+}$ حيث أن L يمثل ليكنند أحادي المخلب. اكتب تهجين هذا المعقد ثم جد الزخم المغناطيسي:

الحل:

يتم معرفة التهجين على وفق الاتي:

1- الحالة الاولى: يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز الكوبلت والترتيب الالكتروني في المعقد كالاتي:



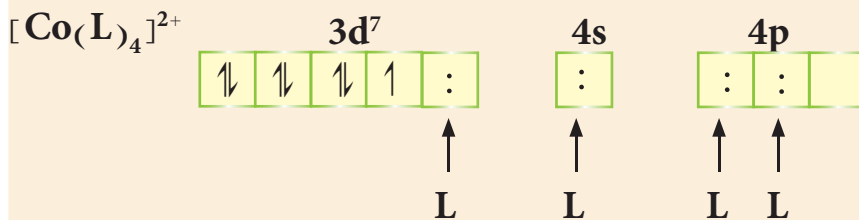
نلاحظ على وفق هذا الترتيب ان عدد الالكترونات المنفردة يساوي 3 ، وعليه تكون قيمة الزخم المغناطيسي كالاتي:

$$\mu = [e(e+2)]^{1/2}$$

$$\mu = [3(3+2)]^{1/2} = 3.87 \text{ B.M}$$

2- الحالة الثانية

يكون الترتيب الالكتروني في المعقد كالاتي:



نلاحظ على وفق هذا الترتيب ان عدد الالكترونات المنفردة يساوي 1 ، وعليه يكون قيمة الزخم المغناطيسي كالاتي:

تمرين 5-8

اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ، ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدين $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ و $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ثم احسب μ لكل منها.

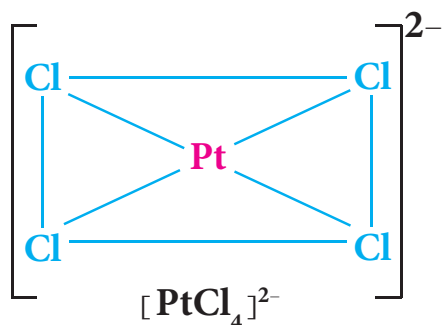
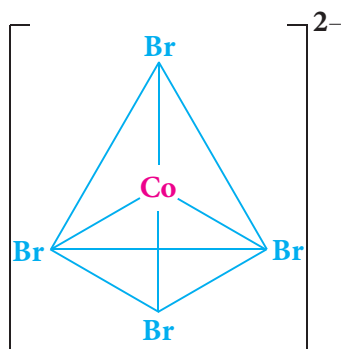
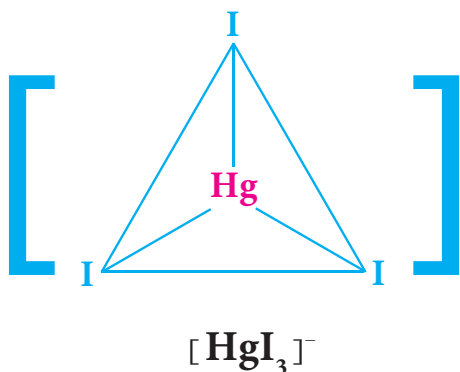
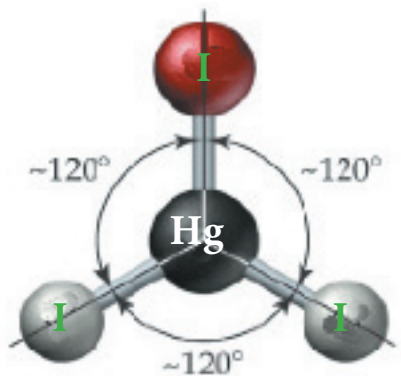
ج : dsp^2 ; مربع مسطوي ؛ دايامغناطيسية.

sp^3 ; رباعي الاوجه منتظم ؛ بارامغناطيسية.

$$\mu = 1(1 + 2)^{1/2} = 1.73 \text{ B.M}$$

أذن من خلال معرفة الزخم المغناطيسي يمكن معرفة نوع التهجين، ففي حالة هذا المعقد يكون التهجين في الحالة الأولى أي عندما يكون قيمة الزخم المغناطيسي تساوي 3.87 B.M من نوع sp^3 ، بينما يكون نوع التهجين عندما تكون قيمة الزخم المغناطيسي 1.73 B.M من نوع dsp^2 .

8-5 الأعداد التناسقية والأشكال الهندسية المتوقعة



عرفنا سابقاً إن العدد التناسقي يمثل عدد الليكاندات مضروبة في عدد المخالب المرتبطة مباشرة بالفلز المركزي وان لهذا العدد علاقة بالشكل الهندسي المتوقع للمعقد التناسقي. تتراوح قيم الأعداد التناسقية من 2 إلى 9 وأكثرها شيوعاً هي 4 و 6. وسنتطرق الآن إلى أعداد التناسق من 2 إلى 4 في المركبات التناسقية مع ذكر الأشكال الهندسية الأكثر شيوعاً لكل عدد.

1- العدد التناسقي 2

يعد العدد التناسقي 2 نادراً، والمعقد $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ من أحسن الأمثلة التي تعبر عن هذا العدد التناسقي. وكما هو متوقع فان هذا الايون المعقد يمتلك التركيب الخطي $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$. ويكون هذا العدد التناسقي شائعاً في معقدات النحاس (I) والفضة (I) والذهب (I) وكما يتضح في الأمثلة الآتية: $[\text{NC}-\text{Ag}-\text{CN}]^-$; $[\text{Cl}-\text{Au}-\text{Cl}]^-$; $[\text{CN}-\text{Cu}-\text{CN}]^-$

2- العدد التناسقي 3

المعقدات التي تمتلك العدد التناسقي ثلاثة نادرة أيضاً، والأمثلة في هذا المجال قليلة ويعد الايون المعقد السالب $[\text{HgI}_3]^-$ من أحسن الأمثلة على ذلك. والشكل الهندسي المتوقع لهذا النوع من المعقدات هو شكل المثلث المستوي.

3- العدد التناسقي 4

يُعدُّ العدد التناسقي 4 من أكثر الأعداد التناسقية شيوعاً ويكون للمعقدات التناسقية من هذا النوع أهمية كبيرة في الكيمياء التناسقية، حيث تترتب الأعداد حول ذرة الفلز المركزية بشكل ينتج عنه معقد تناسقي بشكل رباعي الأوجه منتظم أو مربع مستوي. ومن الأمثلة على المعقدات التناسقية ذات الشكل رباعي الأوجه منتظم هي $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ و $[\text{FeCl}_4]^-$.

ومن الأمثلة على المعقدات التناسقية ذات الشكل مربع مستوي هي $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ و $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^{2+}$ و $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

1-5 ما الذي يميز العناصر الانتقالية عن العناصر المثلثة؟

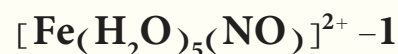
2-5 ماهو الفرق بين الأملاح المزدوجة والمركبات المعقدة؟

3-5 عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2SO_4$ بنسبة مولية 1:1 فان الخلول الناتج يعطي كشافاً لايون Fe^{2+} ، بينما عند مزج محلول $CuSO_4$ مع محلول الامونيا بنسبة مولية 1:4 فان الخلول الناتج لا يعطي كشافاً لايون Cu^{2+} . وضح ذلك؟

4-5 ما العدد التاكسدي (التكافؤ الاولي) للحديد في المركبات الآتية :



5-5 سم المركبات المعقدة الآتية :



6-5 اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الآتية :

أ- نترات ترس (أثيلين ثنائي أمين) كوبلت (III) .

ب- رباعي سيانونيكالات (0) بوتاسيوم .

ج - ايون اكوا بس او كزالاتوكرومات (III) .

د - رباعي كلورونيكالات (II) بوتاسيوم .

و - كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III) .

ز - رباعي كاربونييل نيكل (0) .

ح - ايون (أثيلين ثنائي أمين) رباعي يودو كرومات (III) .

ط - ايون اكوا سيانو بس اثلين ثنائي الامين الكوبلت (III) .

8-5 اختر الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي :

1- إن العدد التأكسدي (التكافؤ الأولي) للكروم في الايون المعقد $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ هو :

أ- 3

ب- 1

ج- 6

د- 5

2- إن العدد التأكسدي (التكافؤ الأولي) للبلاتين في الايون المعقد $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ هو :

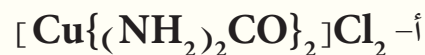
أ- 1

ب- 2

ج- 3

د- 4

3- إن الصيغة التركيبية للمركب (ثنائي كلورو بس (يوربا) نحاس (II) هي :



د - جميع الاجابات السابقة خطأ.

4- إن اسم المركب $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ على وفق نظام الـ IUPAC هو :

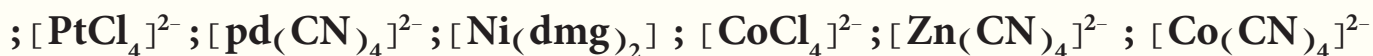
أ- كلوريد ثلاثي أمين كلورو برومو نايترو بلاتين (IV) .

ب- كلوريد ثلاثي أمين كلورو برومو نايترو كلورو بلاتين (IV) .

ج- كلوريد ثلاثي أمين برومو كلورو نايترو بلاتين (IV) .

د- كلوريد ثلاثي أمين نايترو كلورو برومو بلاتين (IV) .

9-5 اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) أجب عن الأسئلة التالية لكل من المركبات التناسقية الاتية :

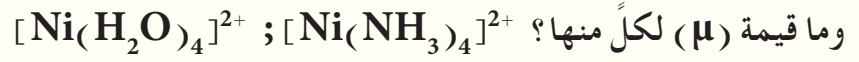


أ- ما نوع التهجين للذرة المركزية ؟

ب- ما الشكل الهندسي للمعقد ؟

ج- ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟ ولماذا ؟

10-5 اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ما هو عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية التالية،



12-5 عرف المصطلحات الآتية :

المركب التناسقي، ليكند، ذرة مانحة، عدد التناسق.

Chemical Analysis



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يفهم الانواع المختلفة من طرائق التحليل الكيميائي .
- يميز بين التحليل النوعي والتحليل الكمي .
- يكشف عن بعض الايونات الموجبة .
- يدرك اهمية التحليل الوزني لمعرفة كمية المواد المجهولة بطرائقها المختلفة .
- يفهم اسلوب انجاز عملية التحليل الوزني والخطوات التي تتضمنها هذه العملية .
- يستطيع حساب المعامل الوزني واجراء الحسابات اللازمة في عملية التحليل الوزني .
- يميز اهمية التحليل الحجمي في معرفة تراكيز المحاليل المجهولة وحساب كميات المواد المذابة فيها .
- يدرك اهمية حساب الكتل المكافئة للمواد المختلفة وعلاقة ذلك بنوع التفاعل الكيميائي الذي تسلكه في عملية التحليل .
- يميز بين بعض الادوات المهمة التي تستعمل في عملية التحليل الحجمي .
- يدرك كيفية ايجاد نقطة نهاية التفاعل بالاعتماد على استعمال الدلائل اللونية وعلاقة هذه النقطة بنقطة التكافؤ .

لعمليات التحليل الكيميائي تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة صناعية وكيميائية و بيولوجية وجيولوجية ومجالات علمية أخرى. فعلى سبيل المثال، عند دراسة تلوث الهواء تكون هناك ضرورة لقياس كميات الهيدروكربونات المختلفة و اكاسيد النتروجين وغاز أحادي او كسيد الكاربون المنبعثة من عوادم السيارات. ومن ناحية أخرى تكون المعرفة الدقيقة لمحتوى دم الإنسان من كمية الكالسيوم المتأين ضرورية لتشخيص الإصابة بمرض الغدة الدرقية المفرط. وفي مجال الأغذية التي يستهلكها الانسان، يمكن الربط بين محتوى النتروجين في أي منتج غذائي مباشرة بمحتوى الغذاء من البروتين. اما في مجال الصناعة مثلاً، فإن إجراء عمليات التحليل الكمي وبشكل دوري تمكن من السيطرة على مواصفات الحديد المنتج من حيث القوة والصلابة وقابليته على مقاومة التآكل. وهناك أمثلة كثيرة أخرى لأهمية عمليات التحليل الكيميائي في كل مجال من مجالات الحياة. تهتم الكيمياء التحليلية بتشخيص العينة المراد تحليلها (التحليل الوصفي) وكذلك بتعيين محتواها من المكونات (التحليل الكمي).

2-6 طرائق التحليل الوصفي (النوعي) Qualitative Analysis

تهدف عملية التحليل الوصفي للعينة إلى معرفة هوية مكون واحد أو أكثر من مكونات المادة أو مزيج من المواد أو المحاليل ومعرفة الأسلوب الذي ترتبط به هذه المكونات (العناصر أو مجموعة العناصر) بعضها بالبعض الآخر. تتم عملية تشخيص المادة المراد تحليلها من خلال تحويلها عادة بمساعدة مادة أخرى معروفة التركيب (تدعى الكاشف) بوساطة تفاعل كيميائي إلى مركب جديد ذو خواص معروفة ومميزة ومثال ذلك، يمكن إجراء عملية تحليل وصفي لمزيج مكون من مجموعة الايونات الموجبة الأكثر شيوعاً، حيث تتضمن عملية التحليل الوصفي هذه خطوتين الأولى هي فصل الايونات بعضها عن البعض الآخر والثانية هي الكشف عن وجود كل ايون من عدمه من خلال اجراء تفاعلات كيميائية معروفة تستعمل لهذا الغرض. ولأجل انجاز عمليات التحليل الوصفي لهذه الايونات تقسم عادة إلى عدد من المجموع تمناز كل مجموعة منها بأن لها عاملاً مرسباً معيناً تؤدي عملية إضافته للمحلول الذي يضم مزيج الايونات إلى ترسيب مجموعة الايونات الخاصة بتلك المجموعة وبالتالي فصلها (بطريقة ترشيح الراسب الذي يحتويها) عن بقية الايونات الأخرى في المزيج و ثم إجراء عمليات الكشف عنها، وتقسم الايونات الموجبة (الأكثر شيوعاً) الى خمسة مجاميع تمناز ايونات كل مجموعة منها بان لها نفس العامل المرسب كما هو مبين في الجدول (1-6).

تنجز عملية الفصل المبينة بحسب الجدول أعلاه بالإضافة النظامية للعوامل المرسبة للمجموع (أي حسب الترتيب) ابتداء من المجموعة الأولى (I) والى

صيغة الراسب	أيونات المجموعة	العامل المرسب للمجموعة	المجموعة
$\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{PbCl}_2$	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	حامض HCl المخفف	I
$\text{HgS}, \text{CuS}, \text{Bi}_2\text{S}_3,$ $\text{CdS}, \text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3,$ $\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{SnS}$	$\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+},$ $\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{As}^{3+},$ $\text{Sb}^{3+}, \text{Sn}^{2+}$	كبريتيد الهيدروجين بوجود HCl المخفف	II
$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3,$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$	هيدروكسيد الامونيوم مع كلوريد الامونيوم (NH_4Cl و NH_4OH)	A III
$\text{NiS}, \text{ZnS}, \text{CoS}, \text{MnS}$	$\text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+},$ Mn^{2+}	كبريتيد الهيدروجين بوجود NH_4Cl و NH_4OH	B
$\text{CaCO}_3, \text{BaCO}_3,$ SrCO_3	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ بوجود NH_4Cl و NH_4OH	IV
	$\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	تبقى في المحلول النهائي بدون ترسيب	V

المجموعة الرابعة (IV) وهذا يعني ان يضاف محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف إلى مزيج الايونات أولاً وبعد فصل ايونات المجموعة الأولى (Ag^+) من محلول المزيج، على شكل راسب لكلوريدات هذه العناصر بعملية الترشيح، يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على الراشح (الذي يحوي ايونات المجاميع الاخرى) لترسيب وفصل ايونات المجموعة الثانية ($\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$) ثم يضاف محلول لمزيج من كلوريد الامونيوم ومحلول هيدروكسيد الامونيوم إلى الراشح الناتج لترسيب وفصل ايونات المجموعة IIIA، وتستمر عملية الفصل على هذا المنوال. بعد اتمام عملية فصل الايونات الموجبة حسب مجاميعها يتم التعامل مع الرواسب الناتجة لكل مجموعة لغرض إكمال عملية التحليل من خلال الكشف عن وجود كل ايون من عدمه في كل مجموعة. وسنكتفي هنا بفصل ايونات المجموعة (I) عن بقية المجاميع وطرائق الكشف عن كل ايون فيها وعلى الصورة المبينة في التجربة الاتية:

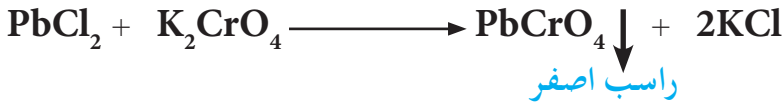
النتيجة !

يصنف ايون الرصاص ضمن المجموعتين I و II وذلك لكون ذوبانية كلوريد الرصاص كبيرة نسبياً مما يسبب في بعض الاحيان عدم ترسيبه بشكل تام عند اضافة حامض HCl المخفف.

6-2-1 تجربة عملية لفصل وتحليل ايونات المجموعة الأولى

كما سبق واشترنا اعلاه انه يتم فصل ايونات المجموعة الأولى (Ag^+ و Hg_2^{2+} و Pb^{2+}) من المحلول وذلك بترسيبها على هيئة كلوريدات (AgCl و Hg_2Cl_2 و PbCl_2) ثم يتم الكشف عن كل ايون على وفق الأسس الآتية:

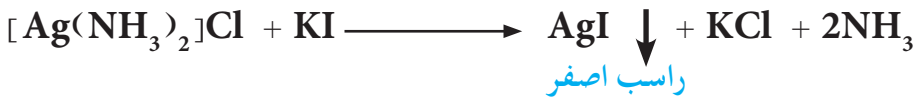
1- يذوب راسب PbCl_2 في الماء المغلي بينما لا يتأثر راسب AgCl و Hg_2Cl_2 بذلك، فعند إضافة الماء المغلي إلى مزيج الرواسب يتم إزالة PbCl_2 عنها بسبب ذوبانه وفصله بعملية الترشيح ويتم الكشف عن وجود الرصاص في الراشح بإضافة محلول كاشف كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 إليه ليكون راسبا اصفر من كرومات الرصاص PbCrO_4 في حال وجود الرصاص وحسب المعادلة الآتية:



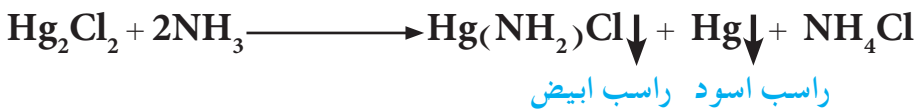
2- يضاف محلول الامونيا المخفف الى الراسب المتبقي (AgCl و Hg_2Cl_2) بعد فصل كلوريد الرصاص، حيث يذوب كلوريد الفضة AgCl في محلول الامونيا المخفف لينتج مركب معقد ذائب هو كلوريد الفضة الامونياكي $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ يتم فصله بالترشيح، يمكن التأكد من وجود الفضة في الراشح الناتج من خلال اضافة محلول حامض النتريك HNO_3 المخفف ليعطي راسبا ابيض أو اضافة محلول يوديد البوتاسيوم KI ليعطي راسبا اصفر وكمياتي:

$$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$$

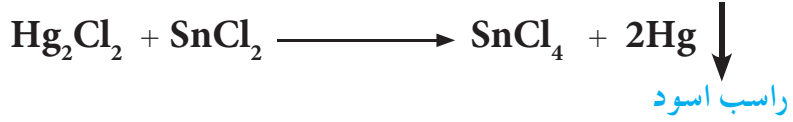
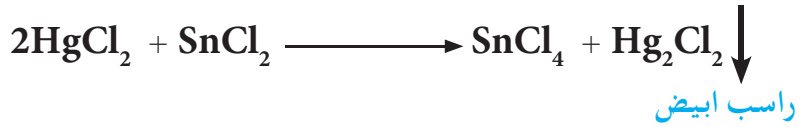
كلوريد الفضة الامونياكي



بينما يتفاعل كلوريد الزئبق (I) Hg_2Cl_2 مع محلول الامونيا المضاف ليتحول إلى مزيج غير ذائب ذي لون اسود دلالة على وجود الزئبق وحسب المعادلة الآتية:



ثم يضاف الماء الملكي (مزيج مكون من $3\text{HCl} + \text{HNO}_3$) إليه لتحويله الى ملح ذائب (HgCl_2) ثم يمكن الكشف عن وجود الزئبق بإضافة محلول كلوريد القصدير (II) (SnCl_2) الذي يحول المحلول إلى راسب ابيض ثم يتحول بالتدريج إلى راسب اسود حسب المعادلتين الآتيتين:



مثال 1-6

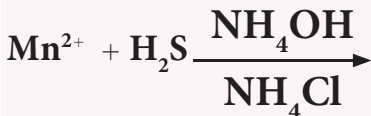
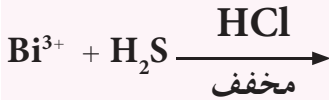
كيف يمكن الفصل بين ايونات الفضة و الكاديوم والحديد (III) ؟

الحل :

بما أن أيون الفضة Ag^+ يصنف ضمن المجموعة الاولى وأيون الكاديوم Cd^{2+} يصنف ضمن المجموعة الثانية وأيون الحديد (III) Fe^{3+} يصنف ضمن المجموعة الثالثة A ، لذلك يمكن الفصل بين هذه الأيونات حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة لهذه المجموع وكالاتي :

تمرين 1-6

أكمل المعادلات الاتية :



1- يضاف العامل المرسب للمجموعة الاولى (حامض HCl المخفف) فيتفاعل مع ايون الفضة فقط ويرسبه على هيئة AgCl بينما لا تترسب ايونات الكاديوم والحديد (III) بل تبقى ذائبة في المحلول. وهكذا يمكن فصل راسب كلوريد الفضة عن بقية مكونات المحلول بعملية الترشيح.

2- يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على المحلول الحمض لمزيج أيوني الكاديوم والحديد (III) فيتسبب أيون الكاديوم على هيئة كبريتيد الكاديوم CdS ويفصل عن المحلول بالترشيح.

3- يبقى أيون الحديد (III) في المحلول لوحده بعد ترسيب أيون الفضة وأيون الكاديوم، حيث يمكن جمعه ايضاً بترسيبه على هيئة هيدروكسيد الحديد (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ وذلك باضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم ومحلول كلوريد الامونيوم.

3-6 التحليل الكمي Quantitative Analysis

تهدف عملية التحليل الكمي إلى الحصول على معلومات تخص كمية المكون (المادة المراد تحليلها) في كمية معينة من النموذج ومثال ذلك تعيين النسبة المئوية للحديد في نموذج صخري. يتم التعبير عن ذلك بدلالة الأجزاء من المكون المراد قياسه الموجود في مائه جزء (نسبة مئوية) أو ألف جزء أو مليون جزء أو ربما بليون جزء من النموذج ويمكن التعبير عن نتيجة التحليل أيضاً بدلالة كتلة أو حجم المكون المراد قياسه المتواجد في حجم معين من النموذج أو بدلالة الكسر المولي.

يمكن إنجاز عملية التحليل الكمي وذلك بإجراء عمليتي قياس الأولى تتعلق بكمية النموذج قيد الدراسة والثانية تخص كمية المكون المراد قياسه والذي يحتويه النموذج. والأمثلة على الكميات التي يتم قياسها في أثناء عملية التحليل هي الكتلة أو الحجم أو الشدة اللونية أو الامتصاصية أو كمية الكهربائية أو أي صفة كيميائية أو فيزيائية متعلقة بكمية المادة. ولكننا سنركز على القياسات التي تتضمن كمية المادة بدلالة عدد المولات وعدد المكافآت الغرامية والكتلة والحجم. وهناك خطوات أخرى تسبق عملية التحليل الكمي. هناك عدد كبير من طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي يمكن الاعتماد عليها ويمكن تقسيمها الى قسمين رئيسيين.

1-3-6 التحليل الكمي الكمي

Quantitative Chemical Analysis

يتضمن هذا النوع طرائق التحليل الكلاسيكية وهي :
أ- طرائق التحليل الوزني : وتعتمد على قياس الكتل في إنجاز عملية التحليل.
ب- طرائق التحليل الحجمي : وتعتمد على قياس الحجم في إنجاز عملية التحليل.

2-3-6 التحليل الآلي Instrumental Analysis

تعتمد على استعمال أجهزة متنوعة بإنجاز عملية التحليل.

4-6 التحليل الوزني Gravimetric Analysis

تعتمد عملية التحليل الكمي الوزني على عزل وقياس كتلة مادة (ذات تركيب كيميائي معلوم و تكون ذات صلة كيميائية بالمكون المراد تقديره) بشكل نقي وكمي وتتم عملية العزل المقصودة من كتلة معلومة من العينة المراد تقديرها. وبشكل عام فان معظم عمليات التحاليل الوزنية تعتمد على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائيا يمكن أن يحول إلى هيئة أو صيغة قابلة للوزن بشكل دقيق. وبعد إنجاز عملية الوزن يمكن حساب كتلة المكون بسهولة من معرفة الصيغة الكيميائية للمادة.

يمكن إنجاز خطوة عزل المادة (التي تحتوي المكون المراد تقديره) في عملية التحليل الوزني بعدد من الطرائق أهمها :

1- طرائق التطاير .

2- طريقة الترسيب .

3- طرائق الترسيب الكهربائي .

4- طرائق فيزيائية أخرى .

وسوف يتم تناول طرائق التطاير وطرائق الترسيب في هذا الفصل فقط لاهميتها في عمليات التحليل الوزني .

1-4-6 طرائق التطاير Volatilization Methods

تعتمد هذه الطرائق بشكل أساسي على إزاحة المكون المتطاير (الذي يتحول الى حالة غازية أو بخارية) الموجودة في العينة و يمكن عمل ذلك بعدة وسائل :

أ- بوساطة عملية الحرق البسيطة (التسخين الى درجات حرارية عالية) التي تجرى مع الهواء .

ب- معاملة العينة مع كواشف كيميائية تحول جميع أجزاء العينة إلى حالة متطايرة مع ترك المكون المراد تحليله بحالة غير متطايرة . وبعد ذلك يمكن أن تمتص المادة المتطايرة في وسط مناسب ويتم ايجاد كتلتها وتدعى هذه الطريقة « بطريقة التطاير المباشرة » ، أو تحسب كتلة الجزء المتطاير من العينة من النقص الحاصل في كتلتها قبل وبعد عملية التطاير وتدعى هذه الطريقة « بطريقة التطاير غير المباشرة » .

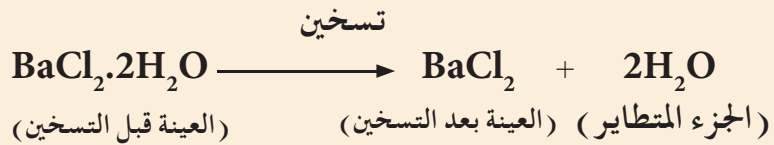
مثال 2-6

تم تحليل عينة كتلتها 1.451 g من ملح كلوريد الباريوم المائي النقي ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) لمعرفة النسبة المئوية لماء التبلور فيها وذلك باتباع طريقة التطاير غير المباشرة . تم تسخين العينة لمدة كافية عند درجة حرارة $125^\circ C$ ، وبعد التبريد في محيط جاف ، وجد أن كتلة الجزء غير المتطاير كانت تساوي 1.236 g . احسب النسبة المئوية لماء التبلور في العينة .

الحل :

النسبة المئوية لماء التبلور = $\frac{\text{كتلة ماء التبلور}}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$

لحساب النسبة المئوية لماء التبلور ، يجب معرفة كتلة ماء التبلور الذي فقد في أثناء عملية التطاير وحسب المعادلة التالية :



كتلة ماء التبلور = كتلة العينة قبل التسخين - كتلة العينة بعد التسخين

$$m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g}) = m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{BaCl}_2}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g}) = 1.451 (\text{g}) - 1.236 (\text{g}) = 0.215 \text{ g}$$

النسبة المئوية لماء التبلور تساوي :

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g})}{m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} (\text{g})} \times 100\%$$

$$= \frac{0.215 (\text{g})}{1.451 (\text{g})} \times 100\% = 14.81\%$$

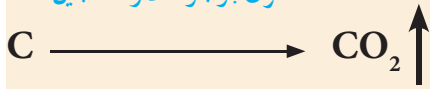
تم تحليل مركب عضوي لمعرفة النسبة المئوية للكربون فيه بطريقة التطاير المباشرة. فبعد حرق 15.24 mg من المركب بوجود الاوكسجين وامتصاص غاز CO₂ في وسط مناسب، وجد أن كتلة CO₂ تساوي 22.36 mg. احسب النسبة المئوية لعنصر الكربون في المركب.

الحل:

$$\text{النسبة المئوية للكربون} = \frac{\text{كتلة الكربون}}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$

يمكن حساب كتلة الكربون من كتلة غاز CO₂ الناتج لان مصدر هذا الغاز هو احتراق عنصر الكربون الموجود في المركب كما في المعادلة الاتية :

حرق بوجود الاوكسجين



ومن المعادلة يظهر أن حرق مول واحد من C ينتج مولاً واحداً من CO₂ إذن:

$$m_C = m_{\text{CO}_2} (\text{mg}) \times \frac{M_C (\text{g/mol})}{M_{\text{CO}_2} (\text{g/mol})}$$

$$m_C = 22.36 (\text{mg}) \times \frac{12 (\text{g/mol})}{44 (\text{g/mol})} = 6.1 \text{ mg}$$

$$\% C = \frac{m_C}{m_{\text{المركب}}} \times 100\% = \frac{6.1 (\text{mg})}{15.24 (\text{mg})} \times 100\% = 40\%$$

2-4-6 طريقة الترسيب Precipitation Methods

مجموعة من طرائق التحليل الوزني المعتمدة على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائياً ذو صيغة كيميائية معلومة قابلة للوزن عن طريق تفاعلات الترسيب. (أي أن لا تكون هناك خسارة أو زيادة ملحوظة في كمية المكون المراد تقديره فيها).

و تعتمد الحسابات هنا على قوانين النسبة والتناسب المعتمدة أساساً على المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل (أو مجموعة التفاعلات) وكما يأتي:

كتلة المكون المراد تقديره

الكتلة المولية (ذرية أو جزيئية) للمكون المراد تقديره

كتلة الصيغة الوزنية (كتلة الراسب)

الكتلة المولية للصيغة الوزنية

تمرين 2-6

تم تحليل سبيكة النيكرام (سبيكة مكونة من عنصرين أساسيين هما النيكل والكروم إضافة الى كمية قليلة جداً من الكربون) وزنياً بطريقة التطاير وذلك بحرق 1.4 g منها بوجود الاوكسجين. وقد وجد ان كتلة غاز ثنائي اوكسيد الكربون المتحرر الذي تم جمعه بعد انتهاء عملية الحرق كانت تساوي 2.2 mg. احسب النسبة المئوية لعنصر الكربون في السبيكة.

ج: 0.043 %



بعض انواع الموازين الحساسة المستخدمة لوزن العينات المراد تحليلها

وتدعى النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره إلى الكتلة المولية للصيغة الوزنية (الراسب) بالمعامل الوزني G_f (من **gravimetric** وتعني وزني و **f** من **factor** وتعني معامل) (للمكون في الصيغة الوزنية) على شرط أن تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (أو جزيئات المكون) المراد تقديره، ويمكن التعبير عن المعامل الوزني بشكل عام بالعلاقة الآتية:

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{المكون المراد تقديره}} \text{ (g/mol)}}{M_{\text{الصيغة الوزنية}} \text{ (g/mol)}}$$

حيث ان **a** و **b** تمثلان اصغر الاعداد التي لها قيم مناسبة لجعل الصيغتين الكيميائيتين في البسط والمقام تحويان على نفس العدد من المكون المراد تقديره. وفيما يلي بعض الأمثلة على كيفية حساب المعامل الوزني:

مثال 4-6

احسب المعامل الوزني للكـلـور (مكون يراد تقديره) ($M = 35.5 \text{ g/mole}$) في راسب كلوريد الفضة AgCl (صيغة وزنية) ($M = 143.5 \text{ g/mole}$).

الحل:

في هذا المثال يعدُّ الكلور هو المكون المراد تقديره و يعدُّ AgCl هو الصيغة الوزنية:

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{Cl}} \text{ (g/mol)}}{M_{\text{AgCl}} \text{ (g/mol)}}$$

وبما ان كلتا الصيغتين في البسط والمقام تحويان على نفس العدد من ذرات الكلور، لذلك تكون قيم **a** و **b** متساوية وتساوي الواحد الصحيح، لذلك فان المعامل الوزني للكلور في كلوريد الفضة G_f يحسب كالاتي:

$$G_f = \frac{35.5 \text{ (g/mol)}}{143.5 \text{ (g/mol)}} = 0.25$$

ويلاحظ من النتيجة ان المعامل الوزني هي قيمة عددية ليس لها وحدات.

تمرين 3-6

أكمل الجدول الآتي:

المعامل الوزني G_f	الصيغة الوزنية	المكون المراد تقديره
	AgI	I
	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$	Ni
	Fe_2O_3	Fe_3O_4
	AgI	MgI_2
	Al_2O_3	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$

ج : 0.54 ; 0.203 ; 0.967
4.647 ; 0.592

تمرين 4-6

احسب المعامل الوزني للحديد ($M = 56 \text{ g/mole}$) في Fe_2O_3 ($M = 160 \text{ g/mole}$).

ج : 0.7

ويستفاد من قيمة المعامل الوزني بعد حسابه بشكل صحيح في ايجاد المكون المراد تقديره بدلالة كتلة الراسب الذي تم الحصول عليه عمليا وذلك بضرب قيمته في كتلة الراسب (الصيغة الوزنية) كما هو مبين في العلاقة الاتية:

$$m_{\text{المكون المراد تقديره}} (g) = G_f \times m_{\text{الصيغة الوزنية}} (g) \quad (1)$$

أو يستفاد منه لحساب النسبة المئوية للمكون المراد تقديره في العينة باستعمال العلاقة الاتية:

$$\% \text{ المكون المراد تقديره} = \frac{m_{\text{المكون المراد تقديره}} (g)}{m_{\text{العينة}} (g)} \times 100 \% \quad (2)$$

وبتعويض المكون المراد تقديره m من المعادلة (1) في المعادلة (2) نحصل على:

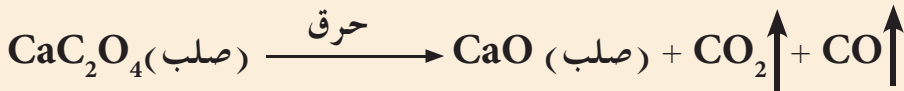
$$\% \text{ المكون المراد تقديره} = \frac{G_f \times m_{\text{الصيغة الوزنية}} (g)}{m_{\text{العينة}} (g)} \times 100 \%$$

مثال 5-6

تم ترسيب 3.164g من او كزالات الكالسيوم، ثم تم احراقها بشكل تام، ما كتلة او كسيد الكالسيوم الناتجة عن عملية احراقها.

الحل:

تكتب المعادلة الكيميائية الموزونة التي تمثل عملية الحرق



ثم يحسب المعامل الوزني لأكسيد الكالسيوم CaO ($M = 56 \text{ g/mole}$) في أو كزالات الكالسيوم CaC_2O_4 ($M = 128 \text{ g/mole}$). ويتم تحديد قيمة $a = 1$ وقيمة $b = 1$ (لان عدد ذرات الكالسيوم متساوية في الصيغتين).

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{CaO}} (\text{g/mole})}{M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} (\text{g/mole})} = \frac{56 (\text{g/mole})}{128 (\text{g/mole})} = 0.4375$$

وللحصول على كتلة CaO تضرب قيمة المعامل الوزني المحسوب في كتلة CaC_2O_4 وبحسب العلاقة الاتية:

$$m_{\text{CaO}} (g) = G_f \times m_{\text{CaC}_2\text{O}_4} (g)$$

ونجد كتلة او كسيد الكالسيوم الناتجة كالآتي:

$$m_{\text{CaO}} (g) = 0.4375 \times 3.164 (g) = 1.384 \text{ g}$$

تمرين 5-6

تمت معاملة 120 mg من مركب عضوي مع حامض النتريك، ثم اضيف الى محلول النموذج الناتج كمية من نترات الفضة لترسيب محتوى المركب من الكلور كمي على هيئة كلوريد الفضة. احسب النسبة المئوية للكلور في Cl ($M = 35.5 \text{ g/mole}$) المركب اذا علمت ان كتلة كلوريد الفضة المترسبة بلغت 153 mg.

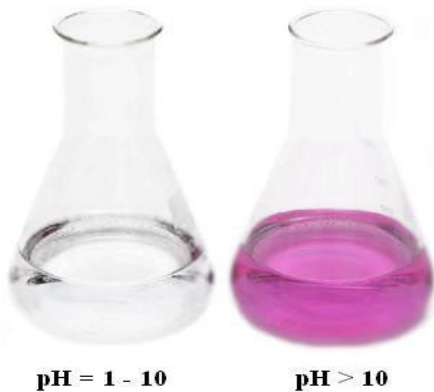
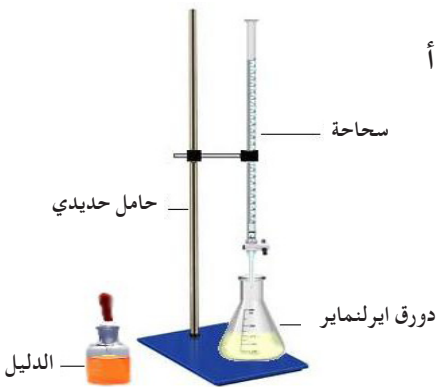
ج: 31.5 %

5-6 التحليل الحجمي Volumetric Analysis

يعدُّ التحليل الحجمي من طرائق التحليل الكمي التي تعتمد بالأساس على قياس الحجم الذي يستهلك من محلول لكاشف كيميائي (ذي تركيز معلوم بدقة) عند تفاعله كميًا مع محلول المكون المراد تقديره (محلول ذو تركيز مجهول). يدعى المحلول ذو التركيز المعلوم بدقة بالمحلول القياسي وهو لذلك يعرف على أنه ذلك المحلول الذي يحوي حجمًا معيناً منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشف (عدد غرامات مكافئة أو عدد مولات و عدد غرامات ... الخ). وبعد إكمال عملية التحليل الحجمي، يمكن حساب كمية المكون المراد تقديره من معرفة حجم المحلول القياسي المستهلك في التفاعل وحسب قوانين التكافؤ الكيميائي.

1-5-6 عملية التسحيح Titration

تنجز - غالباً - عملية التحليل الحجمي في المختبر عن طريق قياس حجم احد المحاليل (القياسي مثلاً) اللازم ليتفاعل كميًا مع حجم معين من المحلول المجهول، ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقة. تجرى هذه العملية بالإضافة التدريجية للمحلول القياسي من حاوية على شكل انبوبة زجاجية مدرجة، مصممة لهذا الغرض، تدعى السحاحة (Burette) إلى المحلول المجهول الموجود في دورق مخروطي يسمى بدورق إيرلنماير [الشكل (1-6)]. وتدعى عملية الإضافة هذه والتي تستمر لحين اكتمال التفاعل بين الكاشف الكيميائي المضاف والمكون المراد تقديره بعملية التسحيح، اما النقطة التي يكتمل فيها التفاعل في عملية التسحيح فتدعى من الناحية النظرية بنقطة التكافؤ (Equivalent point). تحدد هذه النقطة عملياً من خلال حدوث تغير ما في إحدى صفات المحلول (كتغير لون المحلول أو تكون راسباً) يمكن تمييزه بسهولة بالعين المجردة، ولهذا الغرض مادة ما تضاف كواشف كيميائية تساعد في ذلك تدعى الدلائل (Indic tors) وهي مواد كيميائية لا تشترك عادة في تفاعل التسحيح بل يتغير لونها أو إحدى صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند نقطة التكافؤ النظرية أو بالقرب منها، ولهذا السبب تدعى النقطة التي يحدث عندها هذا التغير وإيقاف عملية التسحيح (الإضافة من السحاحة) بنقطة نهاية التفاعل (End point) والتي يفترض من الناحية النظرية ان تنطبق مع نقطة التكافؤ النظرية، ولكن قد يحصل اختلاف بسيط بين النقطتين (النظرية والعملية) حيث يمثل ذلك خطأ التسحيح. يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية التي يمكن استعمالها بنجاح في عمليات التسحيح، لانطباق الشروط السابقة عليها، إلى أربعة أقسام هي: 1. تفاعلات الحوامض والقواعد (تفاعلات التعادل): يتضمن هذا النوع تسحيح محلول لقاعدة قوية (أو المحاليل الناتجة من التحلل المائي لأملح الحوامض الضعيفة) مقابل محلول قياسي لحمض قوي أو بالعكس أي تسحيح محلول



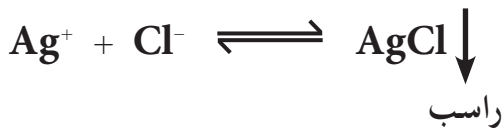
الشكل 1-6

- أ- الأدوات المستعملة في عملية التسحيح.
- ب- تغير لون دليل الفينولفتالين من عديم اللون إلى الوردي عند $pH \approx 10$.

لحامض قوي (أو الخاليل الناتجة من التحلل المائي لأملح القواعد الضعيفة) مقابل محلول قياسي لقاعدة قوية، حيث يتحد ايون الهيدروجين مع ايون الهيدروكسيد لتكوين الماء.

2. تفاعلات التأكسد و الاختزال: يتضمن هذا النوع جميع التفاعلات التي يحدث فيها تغير للأعداد التاكسدية للمواد المشتركة فيها (تتضمن انتقال الكترونات)، ويكون فيها المحلول القياسي إما عاملاً مؤكسداً أو عاملاً مختزلاً.

3. تفاعلات الترسيب: يتضمن هذا النوع اتحاد الايونات (عدا H^+ و OH^-) لتكوين رواسب بسيطة كما هو في تفاعل ايون الفضة مع ايون الكلوريد.



4. تفاعلات تكوين معقد: يتضمن هذا النوع اتحاد أيونات (عدا H^+ و OH^-) لتكوين مركبات معقدة (يتضمن الاتحاد تكوين آصرة تناسقية) ذائبة في المحلول ولكنها قليلة التفكك مثل التفاعل الآتي:



2-5-6 طرائق التعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح

يعرف المحلول القياسي، كما عرفنا سابقاً، على انه ذلك المحلول الذي يحوي حجم محدد منه على كتلة معلومة من الكاشف المذاب فيه. وهناك طرائق كثيرة للتعبير عن تركيز المحلول، ومن اهم تلك الطرائق الشائعة الاستعمال في التحليل الحجمي هي:

التركيز المولاري (M)

المحلول ذو تركيز واحد مولاري هو ذلك المحلول الذي يحوي على مول واحد من المذاب في لتر واحد من المحلول، اي ان:

$$M \text{ (mol/L)} = \frac{n \text{ (mol)}}{V \text{ (L)}} = \frac{n \text{ (mmol)}}{V \text{ (mL)}} = \frac{m \text{ (g)}}{M \text{ (g/mol)} \cdot V \text{ (L)}}$$

التركيز العياري (النورمالي) (N)

تعرفت عزيزي الطالب على طرائق مختلفة للتعبير عن تركيز مادة مذابة في محلول، وستتعرف هنا على طريقة جديدة للتعبير عن التركيز تدعى التركيز العياري (النورمالي) وهناك تعابير اخرى مختلفة ستتعرف عليها لاحقاً.

الغية!

تعرفت سابقاً على معنى مصطلح التحلل المائي للاملاح المشتقة من الحوامض والقواعد الضعيفة. وكذلك على معنى عمليتي التأكسد والاختزال والاستفادة من تفاعلاتها في عملية التحليل الكيميائي.

المحلول ذو تركيز واحد عياري هو ذلك المحلول الذي يحوي على مكافئ غرامي واحد من المذاب في لتر واحد من المحلول ، اي ان :

$$N(\text{eq/L}) = \frac{\text{Eq (eq)}}{V(\text{L})} = \frac{\text{Eq (m eq)}}{V(\text{mL})} = \frac{\frac{m(\text{g})}{\text{EM (g/eq)}}}{V(\text{L})}$$

حيث ان Eq عدد المكافآت الغرامية و EM الكتلة المكافئة .

وكما هو معلوم فالكتلة المولية M لأي مادة تساوي مجموع الكتل الذرية للذرات التي تكون تلك المادة وهي كمية ثابتة ويعبر عنها بوحدات غرام\مول (g/mole) ، اما الكتلة المكافئة EM للمادة فتمثل كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مولاً واحداً من المكون الفعال (الذي يشترك في التفاعل) وهي كمية غير ثابتة وقد تتغير مع تغير نوع التفاعل الكيميائي الذي تشترك فيه المادة وهذا يعني انه يمكن أن يكون لمركب واحد أكثر من كتلة مكافئة واحدة تبعاً لنوع التفاعل الذي يشترك فيه ويعبر عنها بوحدات غرام\ مكافئ (g/eq) .

يستعمل التركيز العياري (النورمالي) عادة لتجنب الالتباس الذي قد يحصل من احتواء مول واحد من المادة على مول واحد او اكثر من الصنف الفعال (الذي يشترك في التفاعل) فيها ، لذلك يفضل استعماله في الحسابات التي تتضمنها طرائق التحليل الحجمي المعتمدة على التسحيح .

3-5-6 حساب الكتلة المكافئة (EM)

تختلف طريقة حساب الكتلة المكافئة لأي مركب تبعاً لنوع التفاعل الذي يشترك فيه المركب وكما هو مبين فيما يأتي :

1 . تفاعلات التعادل

تعرف الكتلة المكافئة للحمض على انها كتلة الحمض التي تحوي على مول واحد من ذرات الهيدروجين (1.008 g من الهيدروجين) القابلة للإبدال (الاشترك) في التفاعل ، ويمكن التعبير عن ذلك حسابياً :

$$\text{الكتلة المكافئة للحمض} = \frac{\text{الكتلة المولية للحمض}}{\text{عدد ذرات الهيدروجين المتأينة (H+)}}$$

$$EM = \frac{M_a}{\text{عدد ذرات الهيدروجين المتأينة (H+)}}$$

الكتلة المكافئة للقاعدة هي كتلة القاعدة التي تحوي على مول واحد من مجاميع الهيدروكسيد القابلة للإبدال (أي على 17.0081g من جذر الهيدروكسيد المتأين) .

$$EM = \frac{M_b}{\text{عدد مجاميع الهيدروكسيد (OH⁻) المتأينة}}$$

أما الأملاح المشتقة من حوامض ضعيفة وقواعد قوية او بالعكس ، والتي تعاني من تحلل مائي ، فيمكن حساب كتلتها المكافئة عند اشتراكها في هذا النوع من التفاعلات وذلك بكتابة المعادلة الكيميائية الموزونة لتفاعلها مع الحامض أو القاعدة و إيجاد عدد المولات التي تكافئها من الحامض أو القاعدة واستعماله لغرض حساب الكتلة المكافئة كما هو في المثال التالي :



$$\frac{\text{الكتلة المولية لملح Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{\text{الكتلة المولية لملح Na}_2\text{CO}_3}{\text{عدد مولات الجزء الفعال من الحامض (عدد مولات H}^+)}$$

$$EM_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2}$$

2. تفاعلات الترسيب و تفاعلات تكوين المعقد

الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل الترسيب هي تلك الكتلة من المادة التي تحوي أو تتفاعل مع مول واحد من ايون موجب أحادي الشحنة (الذي يكافئ 1.008 g من الهيدروجين) وعليه :

$$\frac{\text{الكتلة المولية للمادة}}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{تكافؤها}} = \text{الكتلة المكافئة}$$

$$EM = \frac{M}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{تكافؤها}}$$

اما الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل تكوين معقد (الذي يكون فيه الجزء الفعال من المادة هي المزدوجات الالكترونية) فتمثل كتلة المادة التي تهب او تكتسب مزدوج الكتروني وعليه :

$$EM = \frac{M}{\text{عدد المزدوجات الالكترونية الموهوبة او المكتسبة}}$$

3. تفاعلات التأكسد والاختزال

تعرف الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد او العامل المختزل على انها تلك الكتلة من الكاشف التي تتفاعل أو تحتوي على 1.008 g من الهيدروجين او 8.000 g من الاوكسجين، فعلى سبيل المثال يمكن حساب الكتل المكافئة لبرمنكنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم اللتين تشتركان في تفاعلات التأكسد والاختزال كما يلي :

لحساب الكتلة المكافئة لبرمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ وثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ يكتب تفاعل افتراضي لتعيين كمية الاوكسجين الذي يتضمنه تفاعل كل جزئي منهما وكما يأتي :



وهذا يعني أن جزيئتين من برمنكنات البوتاسيوم تنتج 5 ذرات من الاوكسجين ولذلك يمكن حساب الكتلة المكافئة لهذه المادة باستعمال العلاقة الاتية :

$$\frac{\text{الكتلة المولية} \times 2}{10} = \text{الكتلة المكافئة لـ } KMnO_4$$

وبنفس الطريقة نستنتج إن الكتلة المكافئة لـ $K_2Cr_2O_7$:

$$\frac{\text{الكتلة المولية}}{6} = \text{الكتلة المكافئة لـ } K_2Cr_2O_7$$

ولتبسيط المسألة، يمكن بشكل عام حساب الكتلة المكافئة لأي مادة تشترك في تفاعلات التأكسد والاختزال على وفق العلاقتين الحسابيتين الاتيتين :

$$\frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة}} = \text{الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد}$$

$$\frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{عدد الالكترونات المفقودة}} = \text{الكتلة المكافئة للعامل المختزل}$$

يتضح مما سبق أن الكتلة المكافئة للمادة تساوي كتلتها المولية مقسومة على عدد (n)، يمثل عدد مولات الجزء الفعال من المادة (الذي يشترك في التفاعل)، ولهذا فعند تحديد الجزء الفعال في المادة (بالاعتماد على نوع التفاعل الذي تشترك فيه المادة) يمكن تعيين قيمة (n) حيث تكون قيمته $1 \leq n$. ويمكن كتابة علاقة عامة تربط بين الكتلة المكافئة و الكتلة المولية للمادة.

$$EM = \frac{M(g/mol)}{n(eq/mol)} = \frac{M}{n} (g/eq)$$

التعبير !

الحرف (n) اللاتيني يُقرأ (إيتا).

التعبير !

لقد تم اختيار الرمز (n) كعدد مولات الجزء الفعال من المادة للتمييز بينه وبين عدد المولات (n).

عند استعمال حامض الكبريتيك في تفاعلات التعادل تكون قيمة $\eta = 2$ mol/L احسب عيارية محلول هذا الحامض تركيزه 0.23 mol/L .

الحل:

يتضح من مراجعة مصطلحات مكافئ وكتلة مكافئة وتركيز عياري هي مناظرة لمصطلحات مول وكتلة مولية و تركيز مولاري. ومن مراجعة العلاقتين الرياضيتين الخاصتين بحساب عيارية و مولارية المحلول، يتبين انه بالامكان ايجاد عيارية محلول بشرط معرفة مولاريتته و قيمة η (mol/L) بحسب العلاقة التالية:

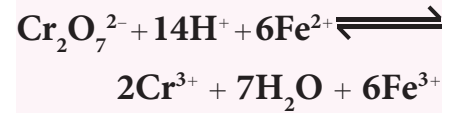
$$N (\text{eq/L}) = \eta (\text{mol/L}) \times M (\text{mol/L})$$

لذلك:

$$N = 2 (\text{mol/L}) \times 0.23 (\text{eq/mol}) = 0.46 \text{ eq/L}.$$

تمرين 6-6

ما الكتلة اللازمة من ثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M = 294 \text{ g/mole}$) لتحضير محلول بحجم 2 L وتركيز 0.12 N من هذا الكاشف ليستعمل كعامل مؤكسد بحسب التفاعل التالي؟



ج : 11.76 g

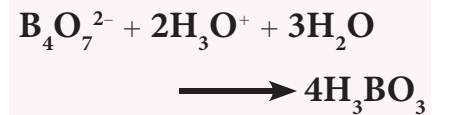
تمرين 7-6

احسب كتلة المذاب الموجود في كل من المحاليل الاتية:

1. 350 mL من 0.125 M نترات الفضة.

2. 250 mL من 0.1 N محلول البوراكس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M = 381 \text{ g/mole}$)

ويستعمل حسب التفاعل الاتي:



ج : 1. 7.44 g ; 2. 4.76 g

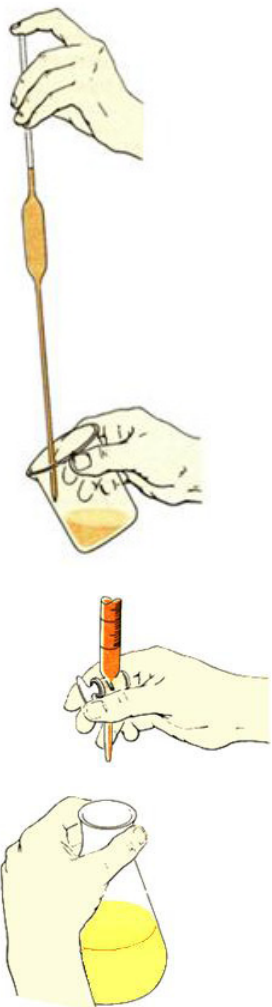
6-5-4 حساب نتائج التحليل الحجمي

إن الهدف من إجراء أي عملية تحليل حجمية، بطريقة التسحيح، هو إضافة محلول قياسي بكمية مكافئة كيميائياً للمادة مجهولة الكمية، وهذا الشرط يتحقق في عملية التسحيح، كما هو معلوم، فقط عند نقطة معينة في عملية التسحيح تدعى من الناحية النظرية بنقطة التكافؤ (النقطة التي تتكافأ عندها كمية المادة القياسة مع كمية المادة المراد تقديرها في تفاعل التسحيح) ويمكن تعيين هذه النقطة عملياً بتحديد نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية) وهي النقطة التي تتغير فيها إحدى صفات المحلول كاللون مثلاً.

يستخدم الكيميائيون عادة التركيز العياري (النورمالي) للتعبير عن التراكيز عند تحضير المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح، والذي يعتمد في الأساس، كما تعلمنا، على الكتلة المكافئة للمواد في الحسابات المتعلقة بالتحليل الحجمي. يبين المثال الاتي عملية تحليل حجمية، بالاعتماد على عملية التسحيح، والحسابات اللازمة لإيجاد كتلة هيدروكسيد الباريوم $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($M = 171 \text{ g/mol}$) في عينة وذلك باتباع الخطوات الاتية:

1. إذابة هذه العينة في الماء المقطر بشكل تام، ثم إكمال حجم المحلول الناتج إلى 25 mL بالماء المقطر في دورق حجمي (تستعمل هذه الأداة لقياس حجم المحلول المحضر بشكل دقيق).
2. تجرى عملية التسحيح وذلك بنقل 20 mL من المحلول المحضر للعينة، باستعمال ماصة (وهي أداة تستعمل لنقل حجم من المحلول مقاس بشكل دقيق)، إلى دورق مخروطي ذي حجم مناسب.
3. إضافة بضع قطرات من محلول دليل المثيل الأحمر، وهي مادة عضوية خاملة

لا تشترك في تفاعل التسحيح، يتغير لونها من الأصفر إلى الأحمر عند نقطة نهاية هذا التفاعل نتيجة لتغير قيمة pH للمحلول، فيتلون المحلول باللون الأصفر.



4. بدء عملية تسحيح محلول هيدروكسيد الباريوم (الموجود في الدورق المخروطي) مقابل محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي (ذو تركيز 0.098 M أو 0.098 N)، وذلك بالإضافة التدريجية لخلول هذا الحامض، الموجود في سحاحة، إلى محلول العينة، الموجود في الدورق المخروطي مع التحريك المستمر لمزج الخلولين بشكل جيد. وقد تطلب إضافة 22.4 mL من محلول الحامض لحين تغير لون الخلول (لون الدليل المضاف اليه) من اللون الأصفر إلى اللون الأحمر (أي الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل).

5. الحسابات:

من المعلوم انه عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية)، تتكافأ كمية المادة المجهولة (المطلوب قياسها) مع كمية المادة القياسية. يمكن التعبير عن كمية أي مادة مذابة في محلول (معبرا عنها بدلالة عدد المولات او بعدد المكافئات الغرامية... الخ) وذلك بضرب حجم الخلول (mL) × تركيز الخلول (معبرا عنه بوحدة mol / L أو eq / L على التوالي)، أي ان:

$$\text{كمية المادة المذابة في الخلول (mmol)} = V_{\text{الخلول}} (\text{mL}) \times M (\text{mmol / mL})$$

وان

$$\text{كمية المادة المذابة في الخلول (meq)} = V_{\text{الخلول}} (\text{mL}) \times N (\text{meq / mL})$$

وبشكل عام وفي اي عملية تسحيح، فعند الوصول الى نقطة نهاية التفاعل يمكن كتابة العلاقة الاتية:

$$\text{كمية المادة المجهولة} = \text{كمية المادة القياسية}$$

عدد ملي مكافئات (meq) المادة المجهولة = عدد ملي مكافئات (meq) المادة القياسية

$$(N \times V)_{\text{HCl}} = (N \times V)_{\text{Ba(OH)}_2}$$

$$N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = N_{\text{Ba(OH)}_2} \times V_{\text{Ba(OH)}_2}$$

$$0.098 (\text{meq / mL}) \times 22.4 (\text{mL}) = N_{\text{Ba(OH)}_2} \times 20 (\text{mL})$$

ومن هذه العلاقة يمكن حساب التركيز العياري لخلول Ba(OH)_2 .

$$N_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{0.098 (\text{meq / mL}) \times 22.4 (\text{mL})}{20 (\text{mL})} = 0.1097 \text{ meq / mL} = 0.1097 \text{ eq / L}$$

ولحساب كتلة المادة المذابة في حجم معين من المحلول (الحجم المستعمل لاذابة العينة يساوي 25 mL)، تحسب اولا الكتلة المكافئة لهيدروكسيد الباريوم كالآتي:

التفاعل المستعمل في التسحيح



نستنتج من هذا التفاعل ان قيمة $\eta = 2 \text{ eq/mol}$ ، لذلك:

$$\text{EM}_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{\text{EM}_{\text{Ba(OH)}_2}}{\eta} = \frac{171 \text{ (g/mol)}}{2 \text{ (eq/mol)}} = 85.5 \text{ g/eq}$$

$$N \text{ (eq/L)} = \frac{\text{Eq (eq)}}{V \text{ (L)}} = \frac{\frac{m \text{ (g)}}{\text{EM (g/eq)}}}{\frac{V \text{ (mL)}}{1000 \text{ (mL/L)}}}$$

وباعادة ترتيب حدود المعادلة ينتج:

$$m \text{ (g)} = \frac{N \text{ (eq/L)} \times V \text{ (mL)} \times \text{EM (g/eq)}}{1000 \text{ (mL/L)}}$$

$$m \text{ (g)} = \frac{0.1097 \text{ (eq/L)} \times 25 \text{ (mL)} \times 85.5 \text{ (g/eq)}}{1000 \text{ (mL/L)}}$$

$$m \text{ (g)} = 0.235 \text{ g}$$

مثال 6-7

في عملية تسحيح حامض الاوكزاليك ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ($M = 90 \text{ g/mol}$) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم، تطلب تسحيح 0.1743 g من عينة غير نقية لهذا الحامض إضافة 39.82 mL من 0.09 M من محلول القاعدة للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة.

الحل:

معادلة التفاعل هي:



تظهر المعادلة الكيميائية الموزونة ان مول واحد من الحامض يكافئ مولين من القاعدة، وهذا يعني انه عند نقطة نهاية التفاعل:

$$(\text{mmol}) \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{1}{2} \times (\text{mmol}) \text{NaOH}$$

تمرين 6-8

تستعمل برمنكنات البوتاسيوم KMnO_4 في تفاعلات التأكسد والاختزال، فاذا تفاعلت هذه المادة في محيط متعادل كعامل مؤكسد لتنتج MnO_2 ، ما قيمة η لبرمنكنات البوتاسيوم وكم هي عيارية محلول هذه المادة الذي تركيزه المولاري يساوي 0.05 M.

ج : 3 ; 0.15 eq/L

تمرين 6-9

تم تقدير محتوى النيكل في عينة بعملية تسحيح تعتمد على التفاعل الآتي:



فاذا علمت ان 160 mg من العينة قد استهلكت في تسحيح 38.3 mL من محلول KCN

القياسي بتركيز 0.137 N للوصول الى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لأوكسيد النيكل Ni_2O_3 (M=165 g/mole) في العينة.

ج : 67.5 %

النتيجة !

عند الاعتماد على استعمال التركيز المولاري في تحضير المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح يتم الاعتماد على المعادلة الكيميائية الموزونة في تحديد الكميات المتكافئة من المخلول القياسي و محلول المكون المراد تقديره. ولكن عند استعمال التركيز العياري لنفس الغرض يمكن مباشرة تطبيق العلاقة الآتية عند نقطة نهاية التفاعل دون الحاجة لكتابة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

ولهذا السبب يفضل استخدام التركيز العياري للتعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح.

تمرين 6-10

تمت معايرة 0.958 g من عينة تحوي حامض الخليك CH_3COOH ($M=60 \text{ g/mol}$) بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.225 N، فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 33.6 mL. احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في العينة.

ج : 47.34 %

ت حسب كمية (mmol) هيدروكسيد الصوديوم المتفاعلة :

$$\begin{aligned} (\text{mmol}_{\text{NaOH}}) &= V_{\text{المخلول}} (\text{mL}) \times M (\text{mmol/mL}) \\ \text{mmol}_{\text{NaOH}} &= 39.82 (\text{mL}) \times 0.09 (\text{mmol/mL}) \\ &= 3.584 \text{ mmol} \end{aligned}$$

ومن كمية NaOH يمكن حساب كمية حامض الاوكزاليك المتفاعل والمكافئ لهيدروكسيد الصوديوم :

عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية)

نصف كمية هيدروكسيد الصوديوم = كمية حامض الاوكزاليك

$$(\text{mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{\text{كمية هيدروكسيد الصوديوم المتفاعلة}}{2}$$

$$\frac{3.584 \text{ mmol}}{2} = 1.79 \text{ mmol} = 1.79 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M (\text{mol/L}) = \frac{\frac{m (\text{g})}{M (\text{g/mol})}}{V (\text{mL})}$$

وباعادة ترتيب حدود المعادلة ينتج :

$$m (\text{g}) = M (\text{mol/L}) \times V (\text{L}) \times M (\text{g/mol})$$

يعوض في هذه العلاقة عن حاصل ضرب حجم المخلول (L) × تركيزه المولاري (mol/L) بكمية الحامض معبرا عنه بعدد مولاته (mol).

$$m (\text{g}) = 1.79 \times 10^{-3} (\text{mol}) \times 90 (\text{g/mol}) = 0.16 \text{ g.}$$

وتحسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة غير النقية بعد ذلك

حسب العلاقة الآتية :

$$\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} (\text{g})}{m_{\text{العينة}} (\text{g})} \times 100$$

$$= \frac{0.16 (\text{g})}{0.1743 (\text{g})} \times 100 = 91.8 \%$$

6-6 طرق التحليل الآلي

تمت صناعة العديد من أجهزة التحليل التي تعتمد في عملها على المفاهيم المتشعبة في شتى حقول العلم. فعلى سبيل المثال؛ أدى قياس الخواص الفيزيائية لمحلل العينة مثل قياس توصيل المحلول (Conductivity) أو قياس جهد القطب المغمور في المحلول أو مقدرة المحلول على امتصاص الضوء أو مقدرة على انبعث الضوء أو محاولة فصل مكونات المحلول عن بعضها بعضاً. ومن ثم التعرف على كل تلك المكونات أو بعضها. كل هذا أدى إلى ظهور أجهزة متكاملة تستخدم في تعيين تركيز العديد من المواد في عينات مختلفة. وقد أدى تطور الحاسوب والرقائق الإلكترونية إلى تحسين حساسية طرق التحليل الآلي وسهولة الحصول على النتائج، كما أن تطور طرق الفصل الكروماتوغرافي جعل التعرف على مكونات العديد من المركبات الموجودة في مخلوط واحد عملاً سهلاً ميسوراً وبدقة ممتازة.

6-7 مكونات الجهاز المستخدم في التحليل:

تعتمد طرق التحليل الآلي في عملها على ظهور إشارة لها علاقة مباشرة أو غير مباشرة بنوع وتركيز المادة المراد تحليلها. وأغلب الإشارات التي يمكن تسجيلها تنتج عن تحرك في إلكترونات المادة المراد تحليلها، حيث إن معظم أجهزة التحليل الكيميائي تعتمد إما على استخدام الطيف الضوئي أو على مرور التيار الكهربائي. وعلى هذا الأساس هناك نوعان من الإشارات الكهربائية والطيفية. لذا فسنعرض الآن طرق التحليل الآلي يمكن تصنيفها إلى نوعين رئيسيين هما طرق كهروكيميائية وطرق طيفية. والجهاز المستخدم في التحليل يتكون من مصدر إما للضوء أو لخاصية كهربية كالتيار أو الجهد، ثم من خلية توضع بها العينة المراد تحليلها، ومن مقدر للإشارة الناتجة، ثم من قارئ لهذه الإشارة. وبيّن الجدول 6-2 أنواع الإشارات وطرق التحليل الآلي:

الإشارات الناتجة من طرق التحليل الآلي	الجدول 6-2
طريقة فرق الجهد.	جهد القطب
الكولوميتري.	الشحنة الكهربائية
البولاروغرافي، الفولتمتري.	التيار الكهربائي
طريقة التوصيل.	المقاومة الكهربائية
المطيافية الانبعاثية، الأشعة السينية (X-Ray)، الأشعة فوق البنفسجية UV، المرئية، الفلورة.	انبعاث ضوئي
طرق الامتصاص الطيفي وتشمل الأشعة فوق البنفسجية، المرئية، الأشعة السينية، الرنين الإلكتروني، الرنين النووي المغناطيسي، الأشعة تحت الحمراء.	امتصاص ضوئي
مطياف الكتلة.	الكتلة- الشحنة

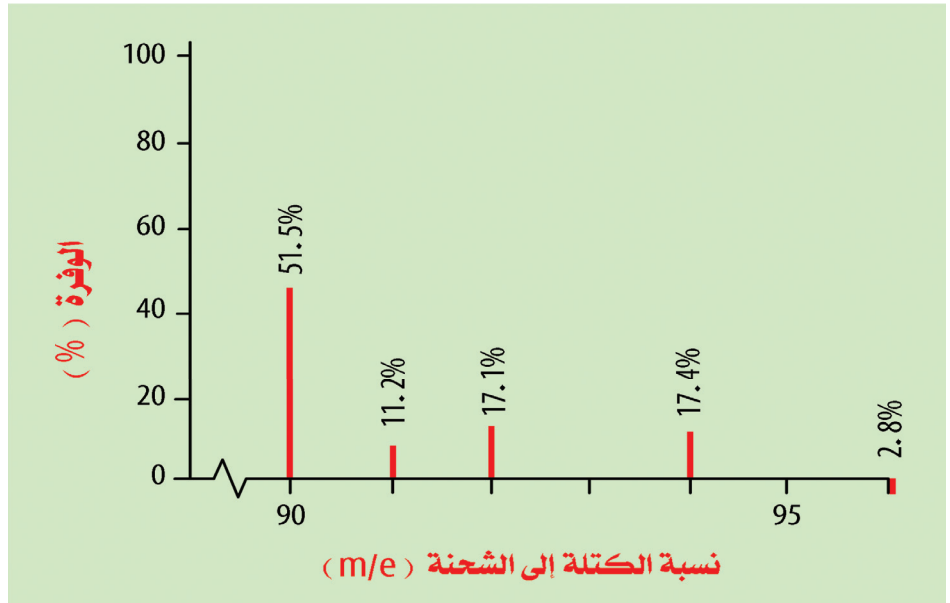
1-8-6 مطياف الكتلة

جهاز يستخدم لحساب قيم الكتل الذرية النسبية للعناصر وكذلك النسبة المئوية لوفرة نظير العنصر. وهو من الاجهزة المتطورة جداً ويشتمل على هندسة كهربائية وميكانيكية والكترونية ويتحكم في كل هذا نظام حاسوبي متطور ونظراً لغلو ثمنه فلا يوجد الا بمعامل الاكاديميات العلمية والمعامل الصناعية الكيميائية ولقد ارسل مطياف الكتلة الى الفضاء الخارجي.

تمرين 6-11

ما اساس عمل جهاز مطياف الكتلة؟

ان اساس عمل الجهاز يتم عن طريق فصل الذرات ذات الكتل المختلفة عن بعضها البعض حيث تحول الذرات اولاً الى ايونات احادية الشحنة موجبة بقذف عينه من العنصر في حالته الغازية بالالكترون عالية الطاقة وعند اصطدامها بذرة العنصر فان الاصطدام يؤدي الى فقدانها لالكترون واحد فيتكون الايون الموجب الاحادي تتناثر هذه الايونات الموجبة بالاقطاب الموجبة التي تساعد على تسريع اشعاع الايونات الموجبة ويمرر هذا الاشعاع من خلال مجال مغناطيسي وتنحرف الايونات حسب كتلتها لان المجال يسبب انحرافاً للايونات الاخف اكبر من الايونات الاثقل وبالتالي يحدث الفصل وتستخدم ايضاً مجسات مناسبة لقياس الوفرة النسبية لكل نظير وكلما زاد عدد الايونات التي لها نفس الكتلة زاد التيار الكهربائي ونتائج هذه القياسات تظهر على شاشة الحاسوب كرسم بياني للوفرة مقابل الكتلة كما مبين في الشكل (6-2).



الشكل 2-6

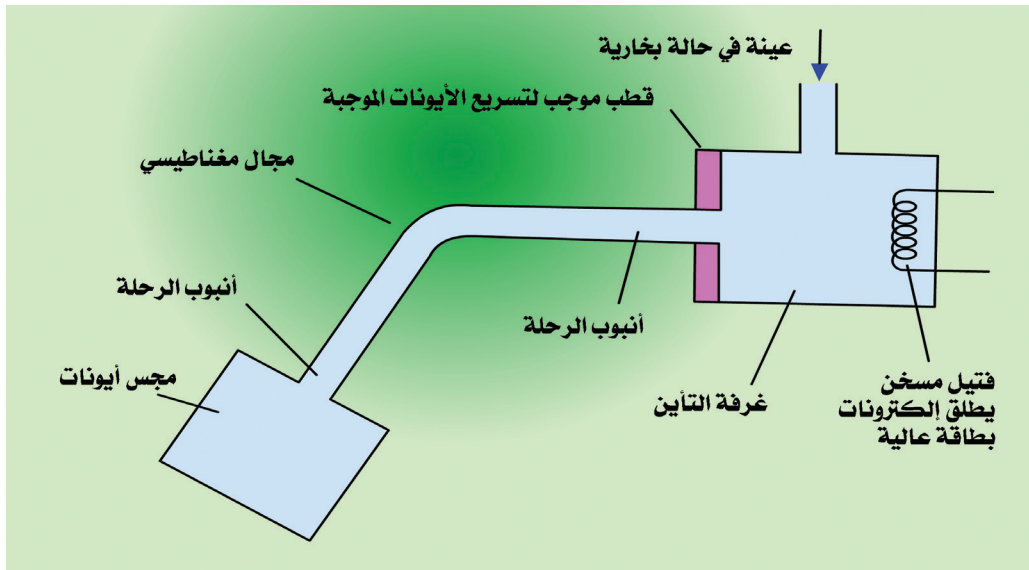
طيف الكتلة للزركونيوم Zr.

من التطبيقات التحليلية لقياس طيف الكتلة

1- الكشف عن الملوثات التي تسببها الكيمائيات العضوية الاصطناعية او الزراعية التي تاخذ طريقها الى المجاري المائية وعند مستويات اقل من التي تضرنا وبدرجة عالية بالدقة.

2- تعيين الكميات القليلة جدا من العقاقير التي يستخدمها الرياضيون من خلال اخذ عينة من الدم او البول.

والشكل (6-3) يمثل رسم مبسط لمطياف الكتلة.



الشكل 3-6
مطياف الكتلة.

2-8-6 مطياف الأشعة تحت الحمراء

جهاز يستخدم لتعيين العناصر الكيميائية في المركبات قيد الدراسة أو المجهولة التركيب أو التمييز بين المركبات العضوية المختلفة. ويجب ان يمتلك الجزيء عزم ثنائي القطب لكي يكون فعال في مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

عند امرار شعاع من الأشعة تحت الحمراء خلال المادة المراد التعرف عليها يحدث تداخل بين المجال الكهربائي للأشعة تحت الحمراء مع المجال الكهربائي المتولد من عزم ثنائي القطب واذا توافق تردد المجالين فان الجزيء يمتص هذا الشعاع فينتقل من مستوى اهتزازي واطى الى مستوى اهتزازي اعلى وعند فقدانه للطاقة ورجوعه الى مستوى اهتزازه الاول يحصل انبعاث للضوء تحت الاحمر حيث يمكن لكاشف حساس تسجيله وتسجيل تلك البيانات على جهاز حاسوب يرسمها على ورق بياني تمثل صورة طيف الأشعة تحت الحمراء. ولقراءة هذه الرسوم اتفق الكيميائيون العاملون في نطاق مطيافية الأشعة تحت الحمراء على استخدام وحدة رقم الموجه وهي عدد الموجات في سنتيمتر فيمكن قياس درجة التيلمر في صناعة البوليمر وذلك بقياس التغييرات في طبيعة أو كمية روابط معينة عند تردد معين مع مرور الزمن.

يوجد ارتباط وثيق بين قمم الامتصاص الاهتزازي وتركيب المجاميع الوظيفية المسؤولة عن هذا الامتصاص ومنه يمكن الاستدلال على وجود هذه المجاميع في المركب حيث ان لكل من هذه المجاميع حزم امتصاص او ترددات معينة تدل عليها ويتم تشخيص المركب العضوي على منطقتين متميزتين في طيفها هما منطقة ترددات المجاميع ومنطقة العنصر النقي (بصمة الاصابع للعنصر) تقع منطقة تردد المجاميع عند الطول الموجي (2.5 الى 8) مايكرومتر اي العدد الموجي $1450-4000 \text{ cm}^{-1}$ ويكون الامتصاص ناتج من مجاميع تتكون من ذرتين فقط وليس امتصاص الجزيئة، وهذه الاهتزازات تكون من النوع الامتطاطي وتستخدم للكشف عن هذه المجاميع ويمكن ان يتأثر موقع المجموعة الواحدة في هذه المنطقة حسب موقع المجموعة أو المجاميع المجاورة لها وكذلك على العوامل الفراغية.

اما منطقة طبع الاصابع فتقع عند الطول الموجي (8-15) مايكرومتر اي العدد الموجي $650-1500 \text{ cm}^{-1}$ وهي اهتزازات انحنائية ويكون الامتصاص ناتجا من

تمرين 6-12

ما اهمية جهاز الحاسوب في عمل مطياف الأشعة تحت الحمراء؟

تمرين 6-13

ما المقصود برقم الموجه؟

اهتزاز الجزيئة ككل وتستخدم هذه المنطقة لاثبات نوع الجزيء او المركب والجدول ادناه يبين رقم الموجه لبعض الاواصر التي تميز المركبات العضوية .

الجدول 3-6 امثلة		الموقع	الاصرة
متوسطة ، قوية	رقم الموجة cm^{-1} 3670-3580	في الكحولات الخالية من الاواصر الهيدروجينية	O-H
متوسطة ، قوية جداً	3300-2500	في الحوامض الكربوكسيلية المرتبطة باواصر هيدروجينية	O-H
قوية	1300-1000	في الكحولات والاسترات	C-O
قوية ، حادة	1750-1680	في الديهيدات ، الكيتونات ، الحوامض الكربوكسيلية والاسترات	C=O

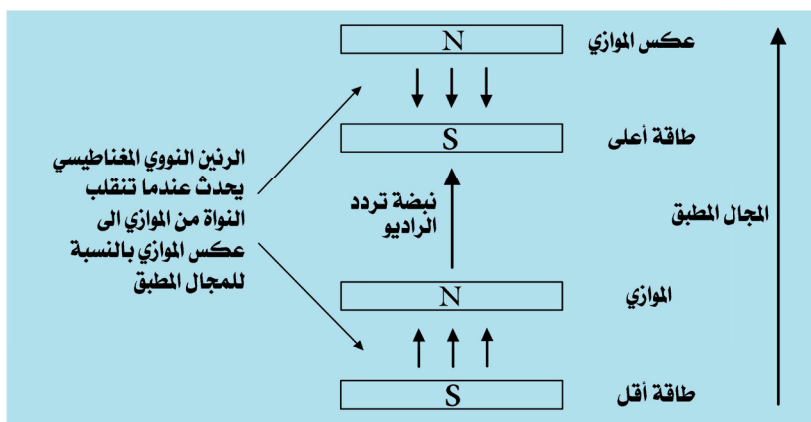
تستخدم مقاييس طيف تحت الحمراء المدرجة في العديد من الاتجاهات منها :

تمرين 6-14
على ماذا تعتمد تقنية عمل مطيافية
n. m. r ؟

- 1- علم الطب الشرعي .
- 2- في الصناعة مثل التعرف السريع على القياسات المختلفة من المبلمرات وكذلك على المركبات الممتصة بالسطوح والامان في المعامل .

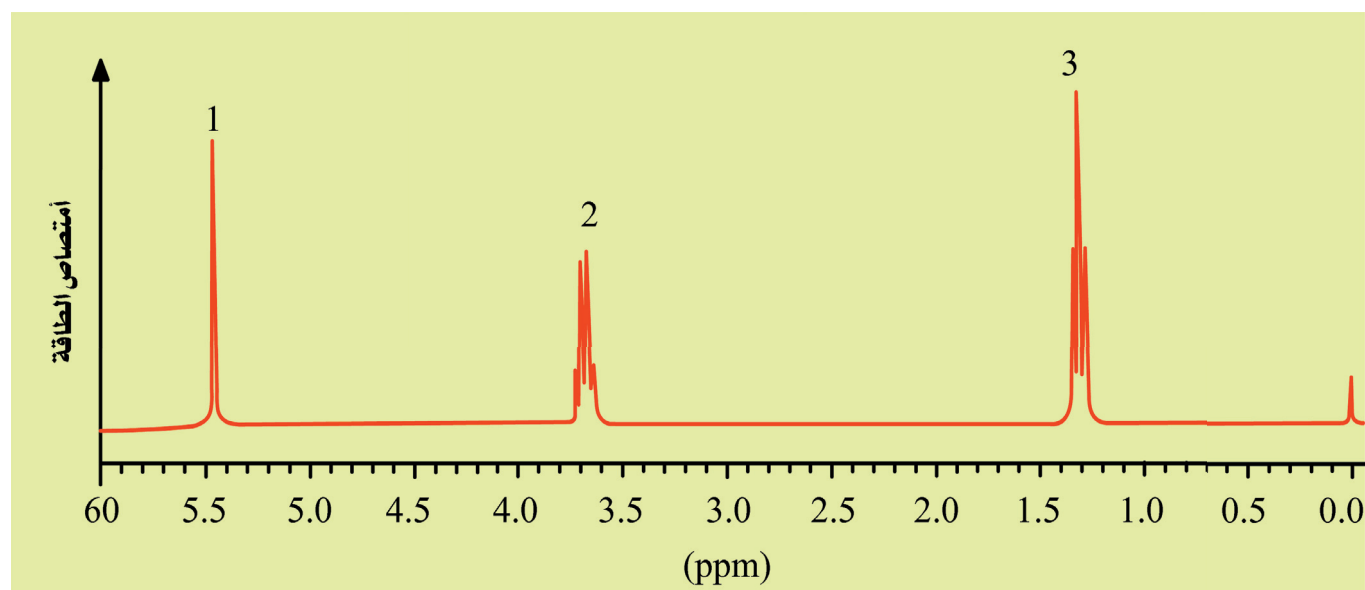
3-8-6 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي n. m. r

تعتمد تقنية عمل مطيافية n. m. r على التداخل بين الخواص المغناطيسية لبعض الانوية ووسطها الكيميائي . فبعض انوية العناصر التي لها اعداد كتل ذرية مثل H لها خواص الدورات مثل الالكترونات ونتيجة لدورانها تعطي لنواتها خواص مغناطيسية فعندما توضع عينة من مركب يحتوي على مثل هذه الانوية في مجال مغناطيسي كبير فان عدد صغير من انوية العنصر تاخذ اتجاه المجال وبقية الانوية تاخذ الاتجاه المعاكس لذا تكون طاقة الانوية التي تاخذ اتجاه المجال اقل من طاقة الانوية التي تاخذ الاتجاه المعاكس وفرق الطاقة هذا يكون له نفس تردد الاشعة الكهرومغناطيسية في مدى تردد الراديو وعند تعريض العينة لنبضات اشعة تردد الراديو فان بعض انوية اتجاه المجال تنقلب بالاتجاه المعاكس وبسبب الالكترونات المحيطة بالنواة فان الطاقة اللازمة للرنين تتغير قليلا وتعتمد على الوسط الكيميائي المحيط وهذا الاختلاف هو مفتاح تعيين التركيب كما موضح في الشكل (4-6) .



الشكل 4-6
انقلاب النواة من الوضع
الموازي الى عكس الموازي .

مثلا نستطيع معرفة اختلاف البروتون الموجود في الايثانول صيغته $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ تبين لنا اهمية استخدام n.m.r حيث توجد بروتونات الايثانول في ثلاث اوساط كيميائية مختلفة CH_3 و CH_2 و OH ومن خلال الرسم البياني الاتي الموضح في الشكل (5-6):



الشكل 5-6

طيف الرنين المغناطيسي النووي عالي التقنية لمركب الايثانول.

نلاحظ وجود ثلاث قمم

1- القمة عند 5.4ppm تمثل H في OH.

2- القمة عند 1.2 ppm تمثل بروتونات H في CH_3 ونلاحظ انها تنشطر الى ثلاثة قمم.

3- القمة عند 3.7ppm تمثل CH_2 ونلاحظ تنشطر الى اربع قمم سبب هذا الانشطار هو دوران البروتونات على ذرات الكربون المجاورة وتزواجه مع بعضها فالبروتون الموجود على ذرة الكربون المجاورة ينتج فرقا صغيرا في المجال المغناطيسي على البروتون ويعتمد الفرق على عزل البروتون المجاور هل هو في اتجاه ام عكس اتجاه المجال المغناطيسي المطبق البروتونات على نفس ذرة الكربون متكافئة ولا تؤثر على بعضها.

التنبؤ بطيف n.m.r

عندما يشرع الكيميائيون في اصطناع مركب مهم يتنبئون بطيف n.m.r للمركب المرغوب وبعد ذلك يقارنون طيف المركب الناتج مع المركب المتوقع. وبرامج الحاسوب الان تستطيع التنبؤ باطياف n.m.r من الصيغ الكيميائية حيث تعطي البروتونات الموجودة في اوساط كيميائية مختلفة الاشارة عند قيم ازاحة كيميائية مختلفة وتعطي الازاحة الكيميائية معلومات عن نوع البروتون الموجود.

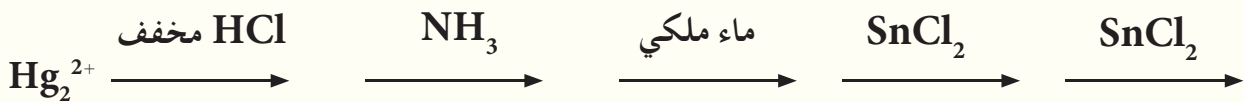
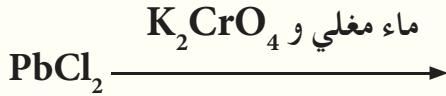
اسئلة الفصل السادس

1-6 كيف يمكن الفصل بين الايونات الموجبة الأكثر شيوعا؟

2-6 عدد الايونات الموجبة المصنفة ضمن المجموعة الثانية مع ذكر العامل المرسب لها، ثم بين كيف يمكن فصل أيون

النحاس عن أيون الحديدك عند وجودهما في نفس المحلول .

3-6 أكمل التفاعلات التالية مع ذكر صفات النواتج في كل مما يأتي :



4-6 كيف يمكن الفصل بين أيوني Hg_2^{2+} و Hg^{2+}

5-6 اكمل الفراغات الآتية :

1- أيون Cr^{3+} يصنف ضمن الايونات الموجبة للمجموعة ويترسب عند اضافة بوجود

2- العامل المرسب للأيونات الموجبة في المجموعة الرابعة هو بوجود العوامل المساعدة و

3- محلول من $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (ملح) عيارته 0.3N فإن مولارية المحلول =

4- عند حرق 5.7mg من مركب عضوي هيدروكاربوني ينتج من عملية احتراقه التام 15.675mg من غاز

CO_2 . فإن النسبة المئوية للهيدروجين في المركب =

6-6 كم هو عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب 1.67g من يودات الرصاص $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ؟

ج : 1.283g

7-6 عند حرق 5.7mg من مركب عضوي نتج 14.4mg من غاز ثنائي اوكسيد الكربون و 2.5mg

من بخار الماء . احسب النسبة المئوية للكربون و الهيدروجين في المركب .

ج : 68.9% ; 4.9%

8-6 ما هي مولارية محلول حامض الهيدروكلوريك ؟ إذا علمت أن 36.7mL من محلول هذا الحامض تكافئ

43.2mL من محلول 0.236M هيدروكسيد الصوديوم ؟

ج : 0.278M

9-6 ما هي مولارية و عيارية محلول هيدروكسيد الباريوم المحضر بإذابة 9.5g من هذه المادة في 2L من المحلول

والمستعمل في تفاعل حامض - قاعدة

ج : 0.027M ; 0.054eq/L

10-6 ما حجم محلول برمنكنات البوتاسيوم الذي تركيزه 0.2M اللازم لتسحيح (تفاعل تأكسد واختزال) 40mL

من محلول 0.1M كبريتات الحديد (II) في محيط حامضي؟ معادلة تفاعل التسحيح هي :



ج : 4mL

11-6 اختر الجواب الصحيح في كل مما يأتي :

- 1- قيمة n للملح كبريتات الحديد (III) $Fe_2(SO_4)_3$ المستعمل في تفاعل ترسيب أيون الرصاص هي :
- (أ) 4 eq/mol
(ب) 5 eq/mol
(ج) 6 eq/mol

2- يمكن فصل أيون Cu^{2+} عن أيون Ca^{2+} وذلك بإضافة :

(أ) حامض HCl المخفف .

- (ب) إمرار غاز H_2S بوجود NH_4OH و NH_4Cl في المحلول .
(ج) إمرار غاز H_2S بوجود HCl المخفف في المحلول .

3- النسبة المئوية لمبيد الحشرات (DDT) $C_{14}H_9Cl_5$ في عينة غير نقية منه، تم تحليل 0.74 g منها وزنيا لتعطي 0.253 g من AgCl هي :

- (أ) 17 %
(ب) 19 %
(ج) 21 %

4- تمثل النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره إلى الكتلة المولية للصيغة الوزنية على شرط أن تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (أو جزيئات المكون) المراد تقديره :

- (أ) صيغة الترسيب .
(ب) الصيغة الوزنية .
(ج) بالمعامل الوزني .

5- تعرف كتلة المادة التي تنتج أو تستهلك مول واحد من المكون الفعال بـ :

- (أ) الكتلة المكافئة .
(ب) الكتلة المولية .
(ج) الكتلة القياسية .

6- عيارية المحلول الناتج من إذابة 13 g من العامل المؤكسد $K_2Cr_2O_7$ في 500 mL من الماء النقي هي :

- (أ) 0.53 mole/L
(ب) 0.53 eq/L
(ج) 3.18 eq/L

12-6 معايرة محلول NaOH وإيجاد تركيزه بشكل مضبوط، تم تسحيح 25 mL منه مع محلول حامض الكبريتيك

H_2SO_4 ذو تركيز 0.08 M وكان الحجم المضاف من الحامض اللازم للوصول إلى نقطة النهاية هو 47.1 mL . احسب

التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم جد عدد غرامات NaOH المذابة في 500 mL من هذا المحلول.

ج : 0.3 M ; 6 g

13-6 احسب المعامل الوزني لـ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($M=368 \text{ g/mole}$) في $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($M=222 \text{ g/mole}$)

ج : 1.11

14-6 تمت معايرة 50 mL من محلول حامض HIO_3 ($M=176 \text{ g/mole}$) بالتسحيح مع محلول

هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.145 N، فإذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة

اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 45.8 mL احسب :

أ. التركيز العياري لحامض HIO_3 .

ب. ماهي عيارية محلول الحامض نفسه عند استعماله في تقدير الحديد حسب التفاعل الاتي .



ج : أ. 0.13 N ; ب. 0.52 N

15-6 تم تحليل أحد هاليدات الباريوم $\text{BaX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (حيث ان X تعني هالوجين) بطريقة وزنية وذلك باذابة

0.266 g من هذا الملح في 200 mL من الماء واطافة كمية زائدة من حامض الكبريتيك H_2SO_4 لاتمام ترسيب

الباريوم Ba ($M=137 \text{ g/mole}$) على هيئة كبريتات الباريوم BaSO_4 ($M=233 \text{ g/mole}$)

فإذا علمت ان كتلة الراسب الناتجة كانت تساوي 0.254 g ، مانوع الهالوجين الذي تمثله X في ملح الباريوم؟

ج : الكلور

16-6 عند اذابة 0.5 g من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم NaI ($M=150 \text{ g/mole}$) في الماء واطافة زيادة

من محلول نترات الفضة AgNO_3 لترسيب ايون اليوديد بشكل تام، تم الحصول على 0.744 g من يوديد الفضة

AgI ($M=235 \text{ g/mole}$) . احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم في الملح غير النقي .

ج : 95 %

17-6 اذيب 4.29g من بلورات كاربونات الصوديوم المائية $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ في قليل من الماء المقطر ثم اكمل

حجم المحلول الى 250mL، فإذا علمت ان 25mL من المحلول الاخير يحتاج الى 15mL من محلول HCl عيارته

0.2N لمكافئته . ما عدد جزيئات الماء (x) في الصيغة الكيميائية لكاربونات الصوديوم المائية؟

ج : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

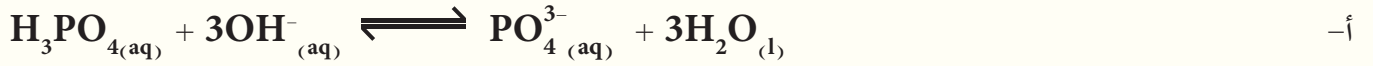
18-6 اذيب 2.5 g من كاربونات فلز ثنائي التكافؤ نقيه $M\text{CO}_3$ (حيث ان M تمثل فلز) في 100 mL من

محلول حامضي تركيزه 0.6 N . وبعد انتهاء التفاعل بين المادتين وجد ان المحلول الناتج يحتاج الى اضافة 50 mL

من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 0.2 N لمعادلته . احسب الكتلة المولية للفلز ثم حدد هويته .

ج : Ca ; 40 g/mol

19-6 احسب الكتلة المكافئة وعيارية محلول تركيزه 6.0 M من حامض الفسفوريك H_3PO_4 ($M= 98 \text{ g/mole}$) ، عند اشتراك هذه المادة في التفاعلات الاتية :



ج : أ . 18 N ; 32.7 g/eq ; ب . 12 N ; 49 g/eq ; ج . 6 N ; 98 g/eq

20-6 أضيف 20 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيزه 0.3 N الى كمية وافية من محلول يوديد البوتاسيوم KI الحمض ، فتحررت كمية من اليود I_2 التي تم تسحيحها مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ($M= 158 \text{ g/mole}$) حسب التفاعل الاتي :



حيث استهلك 25 mL من هذا المحلول للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . احسب :

أ- عيارية محلول $Na_2S_2O_3$.

ب- عدد غرامات ثايوكبريتات الصوديوم المذابة في 1L من هذا المحلول . ج : أ . 0.24 N ; ب . 37.92 g

22-6 ما كتلة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ ($M = 233 \text{ g/mol}$) التي تترسب تماماً عند مزج كمية كافية

من محلول $BaCl_2$ ($M = 208 \text{ g/mol}$) مع 100mL من حامض الكبريتيك ($M = 98 \text{ g/mol}$) . علماً بأن

20mL من نفس الحامض تحتاج الى 16mL من NaOH تركيزها 0.10M لمعادلته .

ج : 0.932g

Industrial Chemistry

7



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يتعرف على أهمية الكيمياء في الصناعة .
- يحدد طرق معالجة المياه للاغراض الصناعية .
- يميز التآكل وكيفية حدوثه وكيفية السيطرة عليه .
- يبين مكونات بعض انواع الطلاء واهمية كل منها .
- يتعرف على بعض المواد والاجهزة التقنية .
- يفسر اهمية العامل المساعد في الصناعة .

1-7 الكيمياء الصناعية

تعتبر الكيمياء الصناعية من اوسع العلوم واكثرها اهمية في الصناعة، والعمليات الهندسية الاخرى. حيث لا تخلو صناعة من عملية كيميائية، قد تكون بناءة، او تؤدي الى اضرار تركيبية، او بيئية، او صناعية. كما ان تطوير المركبات الكيميائية، او الاستفادة من الخامات الطبيعية كالبترول، او الاجهزة الهندسية المتطورة، سواء في البحث العلمي او عمليات التحليل الكيميائي للاسراع والدقة في تشخيص المواد، او معرفة تركيبها الكيميائي. كل ذلك وغيرها يدخل في تفاصيل الصناعات الكيميائية.

هل تعلم

في بعض الاغراض الصناعية او الهندسية تستعمل المياه الطبيعية وحتى مياه البحر بدون اية معالجة وفي حالات اخرى يتطلب معالجة المياه للحصول على مواصفات أدق من المواصفات المطلوبة في مياه الشرب. واية طريقة لمعالجة المياه تعتمد على ازالة الايونات غير المرغوبة بالترسيب.

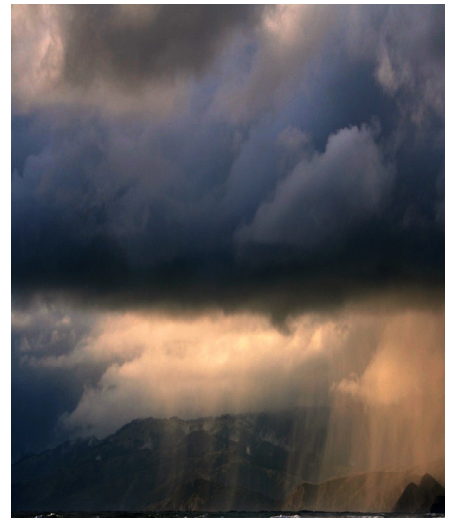
2-7 معالجة المياه للاغراض الصناعية

تحتوي المياه الموجودة في الطبيعة على عدد من المواد الكيميائية (عضوية ومعدنية) مذابة او معلقة مما يؤدي للاخلال باتزان البيئة المائية وبالتالي تضر بالانسان والكائنات الحية الاخرى. فمع تنامي الصناعات أخذ الانسان يرمي بالفضلات الكيميائية في الانهار والبحار، وخصوصاً عند استخدام المبيدات والاسمدة الكيميائية، وكذلك الملوثات الهوائية؛ كأكاسيد الكبريت والنيتروجين التي تترسب بفعل الامطار والتي تعرف بالمطر الحامضي لاحظ الشكل (1-7)، ومن ثم تأخذ طريقها بشكل مباشر او غير مباشر نحو البحار.

لقد تعرض الانسان عبر التاريخ الى الاصابة بالابوئة بفعل تناوله للمياه الملوثة. فمرض التيفوئيد الذي اجتاح العالم في اواسط القرن التاسع عشر يعد مؤشراً عن الاخطار التي تنجم عن هذه الملوثات. وحتى يومنا هذا، يعتبر تلوث المياه السبب الرئيس في انتشار الكوليرا وغيرها من الامراض.

وهنالك العديد من الملوثات لاحظ الشكل (2-7) التي يمكن ان تسبب خطراً على صحة الانسان. فعلى سبيل المثال، يعتبر معدن الزئبق (Ag)، والذي ينتج من بعض الصناعات كفضلات، يترسب في لحوم الاسماك الامر الذي يجعلها غير صالحة للاستهلاك البشري.

كذلك بالنسبة لمعدن الرصاص (pb)، والذي لا تقل سميته عن الزئبق، وكذلك معدن الكاديوم (cd) الذي يؤثر على مخ العظام ويسبب فقر الدم.



الشكل 1-7

الامطار الحامضية.



الشكل 7-2
ملوثات المياه.

7-2-1 الطرق المتبعة في تنقية المياه الصناعية

تنقية المياه الصناعية تشمل عدد من العمليات هي :

أولاً: التخثير Coagulation

التخثير هو عملية تشكيل خثرة من المواد المعلقة الموجودة في الماء . حيث يزداد

حجم المواد المعلقة أو تضعف ألفتها للماء الى درجة انها تترسب بسهولة بسبب :

1- تغيير قوى التنافر حول المواد العالقة مما يتيح لقوى فاندرفالز لان

تعمل على جذب الجزيئات الى بعضها وتصادمها .

2- هيدروكسيدات المعادن الموجودة في الماء تترسب وتصطاد في طريقها

المواد العالقة والمسببة للون .

من المواد الكيميائية المستخدمة في عملية التخثير كبريتات الألمنيوم

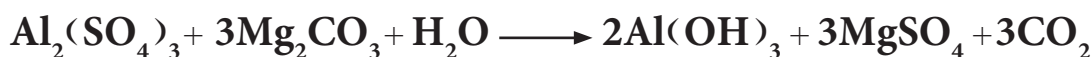
$Al_2(SO_4)_3$ وكبريتات الحديد $Fe_2(SO_4)_3$ ولكل عامل تخثير مجال

pH خاص به .

عوامل التخثير اعلاه ذات طبيعة حامضية، وهي تتفاعل مع المواد

القلوية المسببة للعكرة لتشكيل كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$ أو كبريتات

المغنسيوم $MgSO_4$ بالاضافة الى راسب تكون من الهيدروكسيدات .



كبريتات الألمنيوم.

تمرين 7-1

ما السلوك الكيميائي الذي من خلاله

تتم عملية التخثير؟

ويكون عامل التخثير اكثر فعالية عند :

1- ضبط قيمة pH ضمن المجال المحدد للعامل .

2- ضبط درجة الحرارة .

3- وجود ايونات سالبة قوية في الماء مثل الكبريتات $(SO_4)^{-2}$ او الكلوريد (Cl^-) .

4- اضافة بولي الكتروليتات .

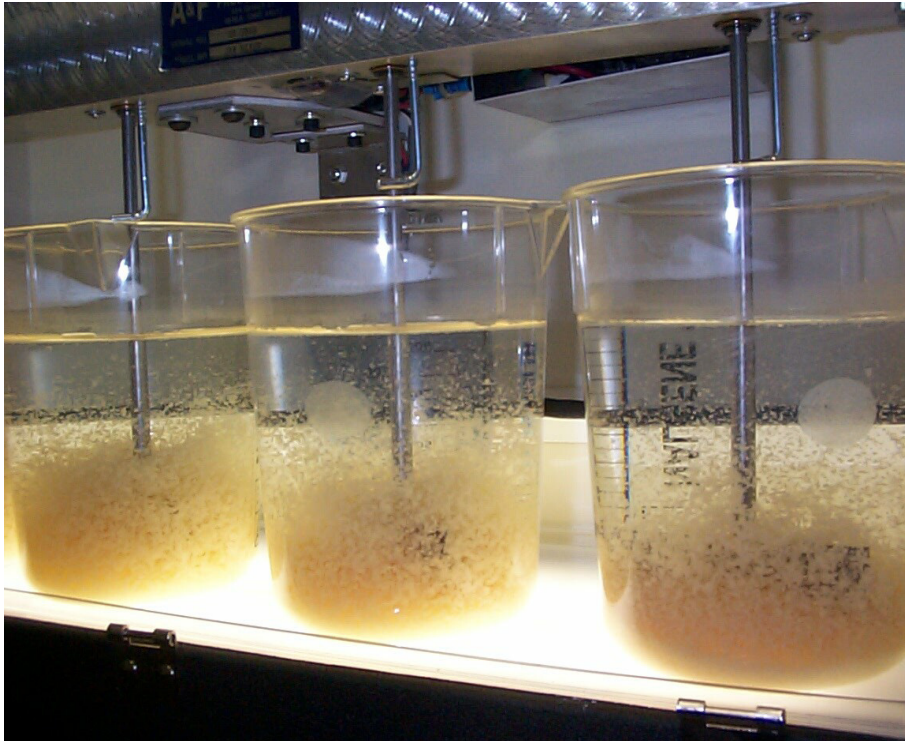


كبريتات الحديد .

تعتبر هذه البوليمرات من العوامل التي تساعد على توسيع مجال pH الذي يحدث عنده التخثير ، كما تعمل على تقليل وقت التخثير . تكون البوليمرات ، مرتفعة الوزن الجزيئي وذائبة في الماء . وتصنف الى مصعدية تعطي شحنات سالبة ، وكاثودية تعطي شحنات موجبة ، أو ايونية تعطي شحنات موجبة وسالبة لدى انحلالها في الماء لاحظ الشكل (3-7) .

تمرين 2-7

اذكر ثلاث مواد تستخدم في عملية التخثير ؟



الشكل 3-7

عملية تخثير المياه .

ثانياً: التليد Floccation

تسمى عملية اضافة الكمية المناسبة من عامل التخثير الى الماء ومزجه اتاحه الوقت الكافي لتكوين راسب هيدروكسيد الحديد III $Fe(OH)_3$ أو هيدروكسيد الالمنيوم $Al(OH)_3$ اللبادة (Floccation) لاحظ الشكل (4-7) .

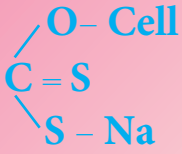


الشكل 4-7

عملية تليد المياه .

فالتليد : هو عملية المزج السريع لانتشار المادة الكيميائية المخثرة في كل اطراف الماء .

هل تعلم
الصيغة الكيميائية لأكسانتات
السيليلوز



أكسانتات السيليلوز

ولذلك، تستخدم في محطات معالجة المياه وحدات مزج أو خلطات تقوم بتحريك الماء في قنوات خاصة بسرعة عالية جداً لتترك بعدها الماء في خزانات أو أحواض تستخدم للترسيب.

وفي حالة وجود مياه ملوثة بالمعادن الثقيلة يمكن التخلص منها، باستخدام إكسانتات السيليلوز؛ وهي مادة بوليميرية لزجة لونها برتقالي محمر. تضاف هذه المادة إلى المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة للتخلص منها؛ حيث تقوم إكسانتات السيليلوز بخفض نسبة المعدن إلى درجة كبيرة عن طريق استبدال أيون Na^{+1} بأيون المعدن الثقيل M^{+n} وتشكيل معقد غير منحل يمكن فصله بأحدى طرق الفصل.

ثالثاً: الفلتر Filtration

تمرين 3-7

متى تضاف إكسانتات السيليلوز إلى المياه الملوثة لغرض معالجتها؟

عملية تقليل أو إزالة المواد الصلبة المعلقة في الماء والتي تكون موجودة في الماء أصلاً أو تشكلت نتيجة لعمليات الترسيب أو التخثير. وسوف نتطرق في هذا المجال إلى ثلاث نقاط مهمة هي:

أ- نعومة وسط الفلتر:

ان حجم حبيبات وسط الفلتر (الذي تتم فيه عملية الفلتر) يجب ان تكون ذات مواصفات تمنع الجزيئات المعلقة من المرور خلالها، وتقوم بمسكها بشكل رخو لكي يتسنى بعد ذلك عملية غسل الفلتر بشكل عكسي إضافة لتمكينها من حجب أكبر كمية من المواد المعلقة كما في الشكل (5-7).

ب- انواع وسط الفلتر:

من الانواع المستخدمة هي الكالسييت وهو كاربونات الكالسيوم CaCO_3 المعالج حيث يقوم بتعديل جزء من محتوى الماء من ثنائي او أكسيد الكاربون CO_2 عند pH مساوي الى 7



ج- اجهزة الفلتر:

هنالك عدة تصاميم للفلتر منها

1- فلتر الفحم المنشط Activated Carbon Filter

وتستخدم بشكل واسع في التطبيقات الصناعية لما لها من قدرة فعالة في إزالة الطعم والرائحة واللون من الماء، إضافة إلى تخليص الماء من الكلور. يستخدم في هذه الفلاتر حبيبات الفحم الفعال الذي له القدرة على امتصاص المواد العضوية وكذلك تخليص الماء من الكلور الحر بتحويله إلى أيون الكلوريد. لاحظ الشكل (6-7).

الشكل 6-7

فلتر منشطة.



2- الفلاتر المغناطيسية Magnatic Filters

كل المياه الصناعية تحتوي على ايونات وشوائب يمكن أن تضر بعمل المنشآت الصناعية من خلال ترسبها في المراحل حيث تؤدي الى مشاكل في الصناعة. تستخدم الفلاتر المغناطيسية التي تحتوي على مغناطيس دائم او مغناطيس كهربائي ليقوم بازالة الشوائب الحديدية (اكاسيد الحديد) بشكل كامل كما نلاحظ في الشكل (7-7).



هل تعلم

الامتزاز: عملية تعلق دقائق (ايونات، ذرات، جزيئات) مادة على الدقائق الموجودة عند السطح الخارجي لمادة اخرى تكون في تماس معها نتيجة قوى فيزيائية او كيميائية.

الشكل 7-7

فلاتر مغناطيسية.

تمرين 4-7

لماذا يجب ان تمسك الفلاتر المستخدمة للجزيئات المعلقة بشكل رخو؟

تمرين 5-7

ما المقصود بفلاتر متعددة الاوساط وما نوع هذه الاوساط؟

3- فلاتر متعددة الاوساط Multimdia Filters

تتألف معظم هذه الفلاتر من ثلاث طبقات من اوساط الترشيح مختلفة الكثافة بحيث تكون الطبقة العليا هي الاخشن والطبقة الوسطى ذات حبيبات متوسطة الخشونة والطبقة السفلى تتألف من حبيبات ناعمة.

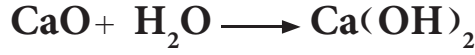
رابعاً: التطرية Softening

عملية ازالة جزء من ايونات الكالسيوم والمغنسيوم من الماء حيث تسبب هذه الايونات قساوة للمياه تؤدي الى استهلاك كميات كبيرة من الصابون فيها إضافة الى انها تسبب اضراراً بالملابس المغسولة.

الكيميائيات المستخدمة في تطرية المياه هي :

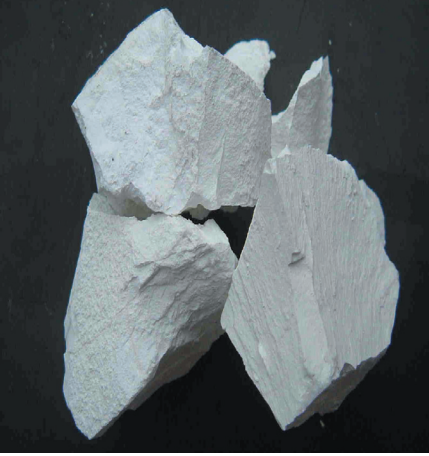
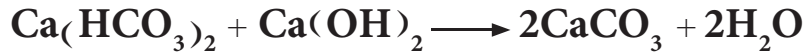
1- الكلس المطفأ Ca(OH)_2

يستخدم هذا المركب في المحطات بشكل كبير ويمكن الحصول عليه باضافة الكلس الحي الى الماء



ويتفاعل هيدروكسيد الكالسيوم مع القساوة الكاربونية اي العسرة الموجودة في الماء لينتج عن ذلك كاربونات الكالسيوم غير منحلة CaCO_3

وهيدروكسيد المغنسيوم غير منحل Mg(OH)_2



الكلس الحي (او كسيد الكالسيوم).



كاربونات الكالسيوم.

2- الصودا Na_2CO_3

تتفاعل الصودا (كاربونات الصوديوم) مع القساوة غير الكاربونية اي عسرة الماء لتعطي رواسب غير منحلة وفق التفاعل التالي :



3- كلوريد الكالسيوم CaCl_2

يعود السبب في اضافة كلوريد الكالسيوم الى ان كربونات الصوديوم او المغنسيوم Na_2CO_3 و MgCO_3 قابلة للذوبان في لكنها تتفاعل مع كلوريد الكالسيوم لتترسب كما في التفاعلات التالية :

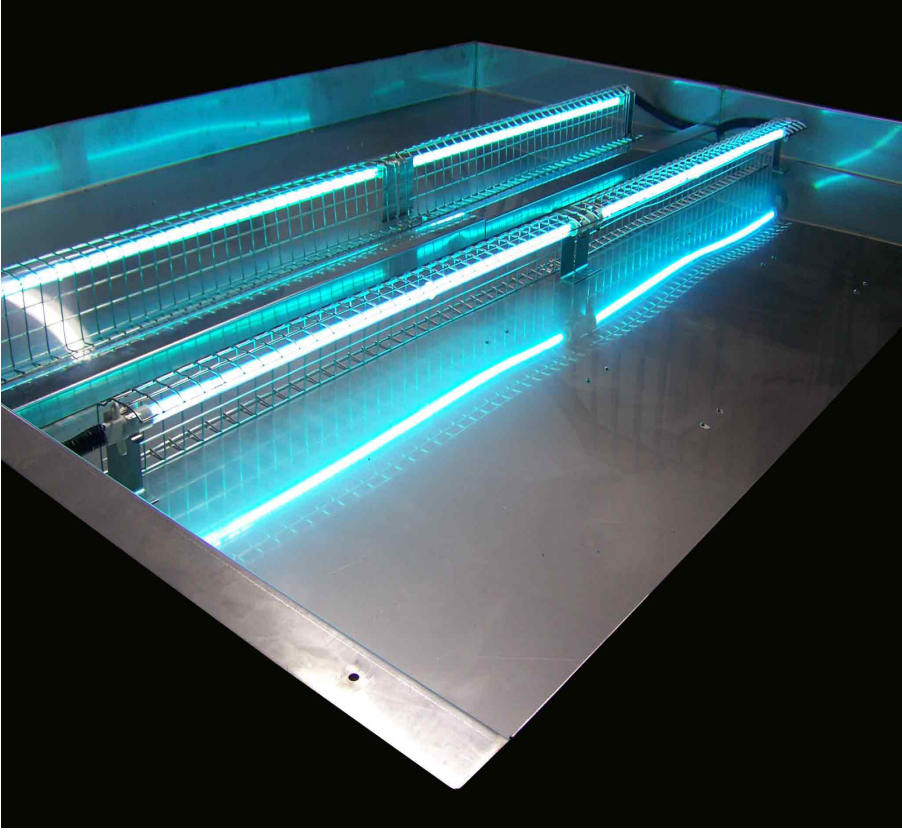


هل تعلم

القساوة: هي عسرة الماء وتعني وصف لحالة الماء عندما نسبة تكون نسبة الاملاح المعدنية فيها عالية غالباً ما تكون املاح الكالسيوم Ca^{+2} واملاح المغنسيوم Mg^{+2} بالاضافة الى بعض الاملاح المنحلة من البيكاربونات والكبريتات.

خامساً: التعقيم Disinfection

هو عملية القضاء على البكتريا الضارة وغيرها من العضيات التي يمكن ان تكون موجودة في الماء. لاحظ الشكل (7-8).



الشكل 7-8

عملية تعقيم المياه.

هل تعلم

ان ظهور المنظفات الصناعية التي لا تشبه الصابون تكون مركبات ذائبة مع أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم. أصبحت عسرة الماء تعتبر غير مهمة في حالة استعمال الماء في اغراض الغسيل. اما عندما يسخن الماء، فان العسرة تسبب تكوين قشرة صلبة على جدران الاوعية المنزلية وفي اجهزة التسخين وكذلك في رادياترات (مشعات) السيارة. لذلك تعتبر ازالة العسرة من الماء ضرورة لتجنب تكوين هذه القشرة.

تستخدم الطرق الحديثة كعوامل تقنية كيميائية للماء ونذكر منها:

- 1- استخدام تقنية النانوتكنولوجي في كل مرشحات التعقيم.
- 2- الكلوره.
- 3- برمنغنات البوتاسيوم.
- 4- الاوزون.
- 5- اليود.
- 6- الهايبوكلورايت.
- 7- الاشعة فوق البنفسجية.

7-2-2 الماء في الصناعة

تستهلك مصفاة النفط (4) اطنان من الماء لتصنيع برميل واحد من النفط ويتطلب طن واحد من الفولاذ 300 طن من الماء، كما ان معمل الورق يستهلك كمية من الماء تعادل ما تستهلكه مدينة تعدادها خمسون الف نسمة.

يستعمل الماء في الصناعات المختلفة، وتحت مواصفات متباينة لاحتوائه على شوائب عالقة وذائبة، كما ان استعماله دون تصفية وتنقية ينتج عنه مشاكل متعددة في مجالات الاستعمالات المنزلية والصناعية على حد سواء فوجود المواد العالقة، يسبب التآكل الفيزيائي؛ كما وتساعد الغازات الذائبة في الماء على النمو الحيوي غير المرغوب فيه للبكتريا، وكذلك الاملاح

الذائبة بانواعها تسبب التآكل الكيميائي والترسبات القشرية. ويستعمل الماء لأغراض مختلفة منها:

أولاً : النقل الحراري

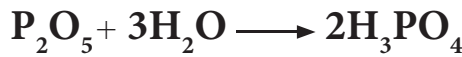
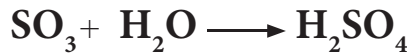
كما في عمليات التبادل الحراري لغرض التسخين أو التبريد أو التكثيف أو التجميد وحتى في عمليات التدفئة المركزية.

ثانياً: الإذابة

يعتبر الماء مذيب جيد لكثير من المركبات الكيميائية ويفضل على غيره من المذيبات لسهولة الحصول عليه ورخصه.

ثالثاً: التفاعلات الكيميائية

يستخدم في تحضير الكثير من المركبات منها الاستيلين و حامض الفسفوريك والكبريتيك وغيرها.



رابعاً : نقل وحمل المواد الصلبة

تنقل الخامات الصناعية داخل المعمل وخارجه عن طريق قنوات مائية مثل البنجر السكري أو باستخدام مياه الانهار لنقل جذوع الاشجار الى معامل الاخشاب والورق.

خامساً : استعمالات متفرقة

توليد الطاقة الكهربائية واطفاء الحرائق وللأغراض الصحية وغيرها.



الشكل 7-9

محطة لتصفية المياه.

يقصد بتآكل المعادن؛ التلف أو الانحلال التدريجي الذي يصيب الفلز نتيجة تفاعله كيميائياً أو كهربائياً مع الوسط الموجود فيه للانتقال الى حالة أكثر استقراراً عما كان عليه قبل التآكل. يحدث التآكل في المنشآت ببطء شديد وهدوء، ولكن الخسائر التي يسببها تفوق التصور. فمنها: خسائر مادية واقتصادية، ومنها صحية تتعلق بصحة الانسان وتؤثر عليه مباشرة أو على البيئة المحيطة به. ولاهمية الموضوع استحدثت اقسام في كليات الهندسة وعلوم الكيمياء لدراسته.

1-3-7 عملية التآكل

التآكل ظاهرة طبيعية نشطة لا يمكن منعها بل فقط تثبيطها وتقليلها للحد منها، وذلك لان المعادن والفلزات في الطبيعة تتواجد اغلبها كخامات والتي عادة ما تكون اكاسيد معدنية او كاربونات او كبريتيدات. ويكون الفلز فيها على هيئة ايون موجب ثم يتم تنقيته واستخلاصه من الخام باخضاع الخامات لعمليات الاختزال بالحرارة او الكهرباء لتصبح ايونات الفلزات الموجبة ذرات متعادلة وبالتالي تختزن هذه الطاقة في الفلز وتكون في وضع مثار يخالف طبيعتها الموجودة عليها في الطبيعة. وعندما تتاح للفلز فرصة من خلال وجوده في وسط مناسب؛ كالرطوبة او الغازات او الضغط عليه ينتقل من الوضع الذري الذي اصبح عليه الى الحالة الايونية التي كان عليها. لذا يتفاعل مع الوسط المحيط به ليرجع على هيئة او كسيد او اي مركبات اخرى فتتم عملية التآكل.

هل تعلم

عند استعمال مسامير من النحاس لتثبيت صفائح الفولاذ في محيط يساعد على التآكل لا تتآكل مسامير النحاس، ولكن، الفولاذ يتآكل يكون تآكله أكبر مما لو استخدمنا مسامير من الحديد.

تمرين 6-7

لماذا لا يمكن منع عملية التآكل؟

عملية التآكل.



7-3-2 العوامل المؤثرة على التآكل

يعتمد معدل ومدى التآكل على :

- 1- خواص المعدن .
- 2- وجود معدن او مادة كقطب سالب .
- 3- فرق الجهد الكهربائي .
- 4- نقاوة المعدن .
- 5- حالته الفيزيائية .
- 6- المساحات النسبية للقطب السالب والموجب .
- 7- الحجم النسبي لذرات المعدن واوكسيده او نواتج التآكل الاخرى .
- 8- قابلية ذوبان نواتج التفاعل .

اما خواص الوسط او المحيط التي تؤثر بصورة كبيرة على التآكل فهي :

- 1- وجود الرطوبة .
- 2- PH .
- 3- تركيز الاوكسجين وايون المعدن .
- 4- قابلية التوصيل .
- 5- الطبيعة النوعية للقطب السالب والقطب الموجب .
- 6- درجة الحرارة .
- 7- وجود او عدم وجود عامل مثبط .



ان تآكل الخارصين والحديد أسرع من تآكل النحاس وأن فعل الاملاح والطين على صفائح الحديد والكروم واضحة عند تأكلها لدى اصحاب السيارات ولغرض حل مشاكل التآكل لابد من التعرف على الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل .

7-3-3 الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

نتيجة لاختلاف تركيب وصفات سطح المعدن يتكون فيه مناطق مصعدية (أنودية) تمثل المنطقة المتآكلة من السطح والتي تتعرض للجهد اما المناطق غير المتآكلة او الاقل تآكلاً فتشكل مناطق مهبطية (كاثودية) .

الجهد الذي يسلط على المعدن اما بشكل دوري كالاhtزاز او الضرب المتكرر أو اللي والثني او الزخم المتكرر على تروس التعشيق (الكبير) تنشأ فرقاً في الجهد بين القطبين (المنطقتين) المتكونتين فتتعرض المنطقة الاقل جهداً الى الذوبان او التآكل .

تروس تعشيق متآكلة .

لذلك ، فمثلاً يضاف أو أكسيد الخارصين الى زيوت التعشيق لمواجهة ذلك التآكل ؛ حيث يترسب الخارصين المعدني على سطوح التروس مما يقلل من فرق الجهد الناتج .

تمرين 7-7

لماذا يضاف أو أكسيد الخارصين الى زيوت التعشيق؟

يمكن اثبات أو التأكد من تأثير الجهد على معدل التآكل بوضع مسمار في كاشف فروكسيل **Ferroxyl** . حيث يكون هذا الكاشف عبارة عن مزيج من محلول سداسي سيانوفيرات **III** البوتاسيوم ومحلول الفينولفثالين وحيث يجب أن يكون رأس المسمار ونهايته قد تعرضنا للجهد اثناء عملية الانتاج ، وحيث يبين الراسب الازرق عند كل من رأس المسمار ونهايته بأن هذه الاجزاء التي تعرضت للجهد اصبحت انودية (القطب الموجب) اما المنطقة على طول المسمار فستكون حمراء اللون ، لذلك فهي تبين بانها مساحة كاثودية (القطب السالب) .



لقد تم الاستفادة من قابلية أو ميل المعدن على التآكل على كشف المحركات المسروقة من السيارات وكذلك تمييز الاسلحة من خلال الاستدلال على الارقام الاصلية التي تم اخفائها بطلائها بالمعدن أو ازلتها بالحك بعد سرقته .

أسلحة متآكلة .

ان الفولاذ الواقع في أو تحت كل خط من الارقام الاصلية المخفية يبقى تحت الجهد الذي تعرض له اثناء عملية طمس الارقام أو اخفائها . ولذلك ، فإنه سيكون اكثر أنودية (قطب موجب) من الفولاذ في الاجزاء الاخرى التي لم تتعرض للاجهاد ؛ وبالتالي فإن تآكل الفولاذ المجهد سوف يظهر الارقام المخفية عندما توضع عليه ورقة نشا مشبعة بمحلول الكتروليت مع كاشف فروكسيل .

تمرين 8-7

كيف يتم الكشف عن محركات السيارات المسروقة؟

7-3-4 التفاعلات الكهروكيميائية للتآكل

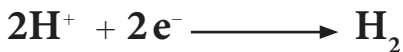
التفاعل المصعدي للمعدن المتآكل هو عبارة عن اكسدة المعدن الى ايونه في بيئة ما . ويوصف هذا التفاعل احياناً بتفاعل ذوبان المعدن أو تفاعل ازالة الالكترين .

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^{-}$$

وفي حالة السبيكة ربما يحدث عدة تفاعلات مصعدية اعتماداً على عدد المعادن المكونة لتلك السبيكة .

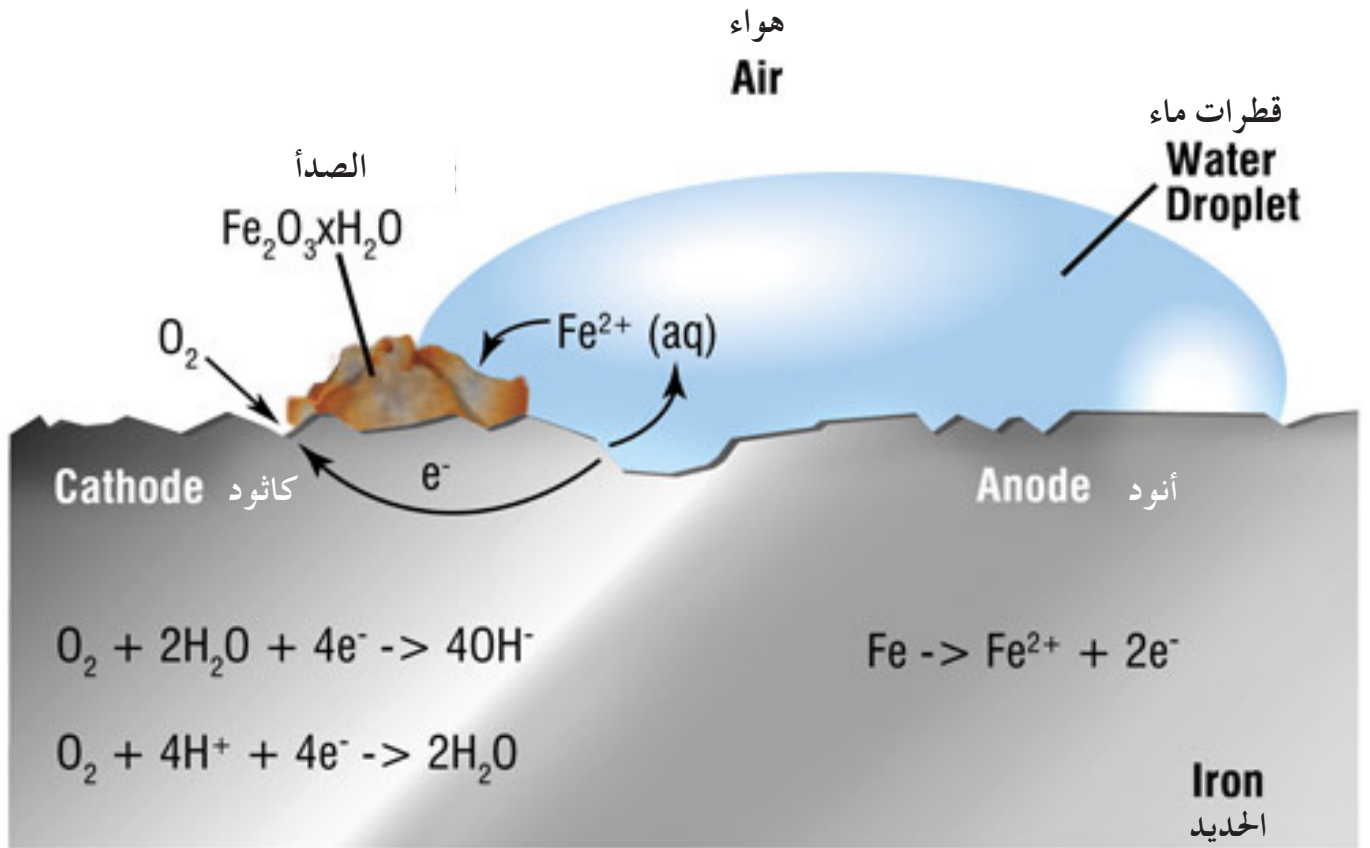
اما التفاعل المهبطي فيختلف باختلاف بيئة التفاعل كالآتي :

1- في الوسط الحامضي عندما pH اقل من 5 يتصاعد غاز الهيدروجين



2- في الاوساط القريبية من المتعادلة ($pH = 5-9$) وكذلك في الاوساط القاعدية التي pH لها اكبر من 9 يكون التفاعل المهبطي عادة اختزال





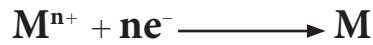
الشكل 7-10
تفاعل كهروكيميائي للتآكل.

3- في وسط ايونات معدنية هناك احتمالين

أ- يختزل أيون المعدن الى أيون اخر



ب- يختزل ايون المعدن الى ذرات المعدن اي يترسب



ان حدوث التفاعلين المهبطين الاخيرين مرتبط بالجهود الكهروكيميائي للمعدن.

7-3-5 ترموديناميكية التآكل

لقد طبق علم الترموديناميك على دراسات التآكل لسنوات عدة من خلال دراسة التغير في الطاقة الحرة ΔG المصاحبة لتفاعل التآكل وذلك من اجل الحكم على تلقائية التآكل من عدمها. وعليه، تكون عملية التآكل تلقائية ومفضلة ترموديناميكياً عندما تكون ΔG سالبة. واذا ما اخذنا تآكل الحديد في وسط حامضي HCl كمثال، عندها يمكن كتابة كل تفاعلي الانود والكاثود كما يلي:



تفاعلا نصفية الخلية يكونان مصحوبي بتغير في الطاقة الحرة ΔG_{ox}

و ΔG_{red} مجموعها ΔG

$$\Delta G = \Delta G_{ox} + \Delta G_{red}$$

ولكي يحدث التفاعل يجب ان تكون ΔG كما قلنا سالبة وبافتراض ان الحديد والهيدروجين في حالة اتزان مع ايوناتهما، فان التغير في الطاقة الحرة يمكن ان يربط بجهد القطب عند الاتزان كما يلي:

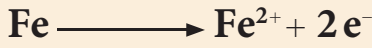
$$\Delta G_{ox} = -nFE^{\circ}_{ox} \quad \text{عند قطب الانود}$$

$$\Delta G_{red} = -nFE^{\circ}_{red} \quad \text{عند قطب الكاثود}$$



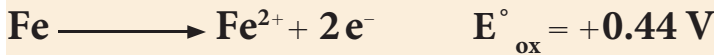
تروس تعشيق متآكلة.

مثال: احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل



اذا علمت ان جهد الاختزال القياسي $E^{\circ} Fe^{2+}/Fe = 0.44V$

الحل: التفاعل المعطى في المثال هو تفاعل اكسدة لذا جهده سوف يكون $+0.44V =$



$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -nFE^{\circ}_{ox} \\ &= -2 \times 96500 \times 0.44 \\ &= -84920 J \end{aligned}$$

تمرين 7-9

احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل



علماً بان جهد اختزال الكادميوم $-0.4V$

6-3-7 السيطرة على التآكل

يمكن تلخيص بعض القواعد العامة للسيطرة على التآكل كالتالي:

- 1- اختيار المواد (المعدنية وغير المعدنية) يجب ان يعتمد على خواصها الكيميائية والمحيط (الوسط) الذي ستستعمل فيه وليس على كلفته فقط. حيث يجب عزل المواد المعدنية عن المعادن الاكثر كاثودية اذا كان المعدن فعال. وعندما يتطلب وجوده مع معدن متجانس معه، فأن جهود الاكسدة لهما يجب ان تكون متقاربة ومتماثلة، كما أن وجود طلاء واقياً فوق المعدنين سيقبل من فرص التحفر على السطح.
- 2- استبعاد الرطوبة، وذلك، بحفظ الاجزاء المعدنية في بلاستيك غير نفاذ يحتوي على السليكا النشطة. اما اذا وجدت الرطوبة في المحيط، فيجب استعمال مشيط ما.
- 3- السيطرة على حامضية او قاعدية المحيط؛ لان كل معدن اقل تآكل عند pH معينة مثلاً القصدير يتآكل بسرعة عندما تكون قيمة pH اعلى من 8.5.
- 4- في تصميم المعدات يجب تجنب الزوايا الحادة او نقاط الارتباط المتداخلة او الحواجز والعوارض التي يمكن ان تشكل مساحات ركود تتراكم فيها الاوساخ والترسبات. مثل هذه الاماكن. تؤدي الى حدوث عملية التآكل حيث تكون ما يسمى بخلايا التركيز.

هل تعلم

ان فهمنا لطبيعة المركبات المعقدة في الوقت الحاضر يعود لنظرية فرنر البارعة، عند اقتراحه لنظرية التناسق التي تحمل اسمه وهو في السادسة والعشرين من عمره. وهو أول كيميائي يهتم بالكيمياء اللاعضوية حصل على جائزة نوبل للكيمياء عام 1913.

5- عندما يكون من غير الممكن تغيير طبيعة وسط التآكل ، عندها يجب السيطرة على التآكل باستعمال الانودات الذوابة (تصنع من معادن فعالة) كما في السفن؛ حيث تثبت قضبان من المغنسيوم على جوانب السفن لحماية للبدن من التآكل او تمرين 7-10 ما المقصود بالحماية الكاثودية؟ غمس المغنسيوم في غلايات الماء المنزلي لتجنب الصدأ الناتج عن الماء او قطع من الكالسيوم لمنع تآكل الاجزاء الداخلية لمحرك السيارات او باستعمال طريقة الحماية الكاثودية وهي طريقة تتضمن توجيه تيار يحول المعدن المتآكل من كونه انوداً (قطب موجب) الى كاثود (قطب سالب). وهذا النوع من الحماية ذا قيمة خاصة للهياكل المدفونة مثل خطوط الانابيب والسفن المتوقفة والخزانات حيث يوجه تيار مباشر الى انود ما عادة كرافيت او حديد غني بالسليكون.



تآكل السفن .

هل تعلم

تعتبر كلوريدات المعادن القاعدية بصورة خاصة مؤذية للعديد من المعادن والسبائك، حيث يعمل ايون الكلوريد على تحطيم الغشاء الخامل الواقى على سطح المعدن وعلى العكس يمكن ان تكون بعض الأنيونات ناتج تفاعل غير ذاتب يحمي المعدن وهذا يعني انها تعمل كمثبط لعملية التآكل .

7-3-7 المثبطات

مثبط التآكل مادة كيميائية تضاف بكميات قليلة الى وسط التآكل للحد من سرعة تآكل المعدن فيه من خلال عمله على سطح المعدن او قريبا منه من خلال إزالة المواد المسببة للتآكل منه، ويمكن اعتبار المثبط كعامل مضاد في فعله لفعل العامل المساعد حيث يقلل او يوقف التفاعل .
تقسم مثبطات التآكل حسب طبيعتها الكيميائية الى :

1- مثبطات عضوية: مثل الغرويات العضوية؛ حيث تكون طبقات واقية بالامتصاص. فالقواعد العضوية مثل الامينات والبيردين التي تكون ايونات موجبة تربط نفسها من خلال ذرة النتروجين الى السطح الكاثودي .

2- مثبطات غير عضوية: مثل سليكات الصوديوم Na_2SiO_3 تضاف بتراكيز قليلة الى المحاليل الملحية المنقولة بالانابيب لتقليل التآكل فيها والحد من مشكله النضح من الانابيب الى حد كبير. وكذلك بنزوات الصوديوم $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ التي تستخدم كمثبط لتآكل حديد الصلب كما ان 1.5 % بنزوات الصوديوم مع 0.1 % من نترات الصوديوم القاعدية تستخدم في محلول مانع التجميد وكذلك هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 الذي

تمرين 7-11

ما المواد المستخدمة في محلول مانع التجمد؟

يمكن ان يعمل كمثبط كاثودي لتسببه في ترسيب CaCO_3 في المياه الحامضية الحاوية على عسرة مؤقتة او CO_2 الذائب. حيث تنجذب الدقائق الغروية لكاربونات الكالسيوم المشحونة بشحنة موجبة الى مناطق الكاثود مما يتسبب في ترسيبها هناك الى قطع تيار التآكل.



مشبطات تأكل تستخدم لحماية السفن.

4-7 الطلاء والاصباغ

تستخدم عملية الطلاء لحماية الادوات من التلف والتآكل وذلك بطلاء الاسطح الخارجية لها لكونه غشاء كيميائياً يعمل على مقاومة العوامل التي تسبب التلف والتآكل. فالطلاء منتج كيميائي عبارة عن دقائق ناعمة غير شفافة تكون محاليل عالقة في سائل يسمى الحامل (الوسيط) **Vehicle**. تعمل هذه الدقائق على تغطية السطح الخارجي، اما السائل الحامل فيوفر الغشاء الواقي والرابط بين هذه الدقائق والسطح.

تتوافر الطلاءات الحديثة الآن بعدة انواع. منها الذي يقاوم الحرارة باضافة مواد معينة او طلاءات خاصة لمحيط قاعدي او حامضي من اهمها الطلاء الزيتي والطلاء المائي.

طلاءات مختلفة الالوان.



1-4-7 الطلاء الزيتي Orying Oil Paints

يعتبر هذا النوع من الطلاء الواقى الرئيسي للاستعمال الخارجي ويتألف من :

اولاً : الصبغات Pignets

العمل الرئيسي للصبغة في الطلاء هو اعطاء لون الطلاء المميز ، ويؤثر التركيب الكيميائي لها وتوزيعها الحجمي وكذلك شكل دقائقها ونسبتها الى الحامل على خواص الطلاء والصفات المهمة للصبغات هي :

1- اللون .

2- قدرتها على اخفاء السطح المطلي .

3- امتصاص الزيت الذي يمثل كمية الزيت اللازمة لترطيب وزن قياسي من الصبغة بحيث سينساب او يكون سائل مستعلق .

4- السلوك الكيميائي لها .

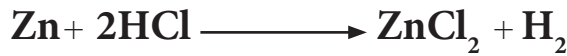
هل تعلم

يتأثر اللون بامتصاص الضوء وانعكاسه فالصبغة الزرقاء تعكس بصورة اساسية الجزء الازرق من الطيف الشمسي في حين تمتص الاخضر والاصفر والاحمر ويمكن ان لا يقتصر الامتصاص والانعكاس للحزم الضوئية على لون واحد فمثلا الصبغة البروسية الزرقاء تعكس بعض الاشعة الخضراء وكذلك يفصل اصفر الكروم غير انه يمتص بعض الاخضر والاحمر وكل الموجات الزرقاء غير انه يعكس الاصفر ليعطي ظله السائد .

كانت الصبغات في البداية عبارة عن اترربة ملونة او معادن بينما تحتوي الطلاءات الحديثة على عدد معين من الصبغات غير العضوية الصناعية وعدد اقل من الصبغات العضوية وتقسم حسب لونها الى :

أ- الصبغات البيضاء

صبغة الرصاص البيضاء المفضلة لسنوات عدة ، هي كاربونات الرصاص القاعدية . ويجب ان لا تستخدم في طلاءات المطابخ لاحتوائها على الرصاص وهناك ايضاً كبريتيد الخارصين ZnS الذي ينتج حسب التفاعلات



تمتاز هذه الصبغة بقدرة على الاخفاء جيدة ولا تتأثر بكبريتيد الهيدروجين .

ب- الصبغات الحمراء

هناك عدد من الصبغات اكثرها اهمية هي اوكسيدات الحديد الطبيعية (خام الهيماتايت) والمخضرة صناعياً كصبغة الرصاص الاحمر التي تحضر من تسخين الرصاص الابيض



وتستعمل كصبغة اولية للسطوح المعدنية وذلك لكونها مادة مضادة للتآكل .

ج- الصبغات السوداء

يكون السخام في معظم الصبغة السوداء . كما تستخدم كرومات النحاس مع ثنائي اوكسيد المنغنيز في تكوين طبقة سوداء ثانية مع الحرارة ، وهي افضل لطلاء المعادن من اسودادات الكربون .



صبغات ملونة .

ثانياً: السائل الحامل للصبغة The Vehicle

هي زيوت دهنية غير مشبعة منها زيت بذور الكتان وزيت الخروع ، زيت الصويا ، زيت التانغ (زيت خشب الصين) وزيوت اخرى .
تحتوي بذور الكتان على 32 الى 43٪ زيت ومعظم الزيت يستخلص بالضغط والحرارة مع بعض المواد الجيلاتينية التي يمكن ازالتها بترشيح الزيت وتترك بذور الكتان الخام لفترة طويلة نسبياً يتم خلالها ترسب المواد الجيلاتينية . ليستعمل زيت بذور الكتان في الطلاء مع أو بدون صبغة لاحظ الشكل (7-11) .

تمرين 7-12

ما العوامل التي تؤثر على خواص الطلاء؟



الشكل 7-11

عملية استخلاص الزيت .

تختلف السوائل الحاملة للصبغة الواحد عن الآخر ويمكن تمييز جودة الحامل المستخدم في الطلاء بالاعتماد على :

1- رقم اليود Iodine Number

يمثل هذا الرقم عدد مليغرامات اليود الممتص من قبل غرام واحد من الزيت وبذلك يمكن تحديد درجة الاشباع وبالتالي ميل الزيت الدهني على امتصاص الاوكسجين والجفاف وكلما زاد رقم اليود تبين جودة الحامل المستخدم .

2- رقم التصبن Saponification

يمثل عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم KOH المستعملة لكل غرام زيت حيث يتم تسخين عينة من الزيت مع كمية مقاسة من KOH المذابة في الكحول ، حيث ان القاعدة تتفاعل مع الزيوت الدهنية منتجة الصابون والزيادة في KOH يتم تحديدها بالمعايرة مع حامض قياسي .

تمرين 7-13

ما اهمية رقم التصبن لمعرفة جودة الطلاء؟

يمكن معرفة اهمية رقم التصبن اذا علمنا ان الزيت المعدني (مثل زيت البارافين) هو هيدروكربون لا يتفاعل مع KOH ، لذلك رقم التصبن له يساوي صفر اما الزيوت الدهنية فتتملك رقم تصبن يتراوح من 150 الى 195 لذا فان رقم التصبن المنخفض يشير الى وجود كمية كبيرة من المخفف او ان الطلاء مغشوش وبهذا الفحص يتم معرفة جودة الطلاء .

ثالثاً: المخففات Tniners

مركبات كيميائية تستعمل لتقليل لزوجة زيوت التجفيف ، زيادة تغلغل الحامل وزيادة قابلية ذوبان المواد المعدنية التي يرغب باضافتها الى الحامل . ومن المخففات :

1- التوربنتين Turpentine

من اقدم المخففات واوسعها انتشاراً في الطلاءات الزيتية المركبات الرئيسية

للتوربنتين هي pinene الفا بينين

pinene بيتا بينين

phene كما فنين

2- الكحوليات البترولية Petroleum Spirits

مخففات ذات لزوجة منخفضة تغلي في درجة حرارة بين (150°C – 200°C)

وعندما يجف غشاء الطلاء فأن هذا النوع من المخففات يفقد بالتبخر .

رابعاً: المجففات Driers

عوامل مساعدة في عملية التجفيف اي امتصاص الاوكسجين وعادة هي

صابونيات معدنية او راتنجية والمجففات اليابانية عبارة عن محاليل هذه المركبات

في البنزين . تعتبر مجففات الفناديوم اسرع بمقدار مرتين ونصف من مجففات

المنغنيز وخمس مرات بقدر مركبات الرصاص والكمية الكبيرة من المجفف تجعل

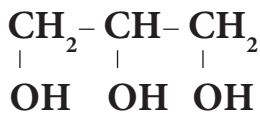
الطلاء يميل لتكوين اغشية صلبة ولماعة .



تحضير مجففات
الفناديوم في المختبر .

خامساً: الطبيعة الكيميائية لزيوت التجفيف

ملاحظة : الكليسرول صيغته



جميع زيوت التجفيف دهنية تركيبها الكيميائي عبارة عن أستر نتج من تفاعل

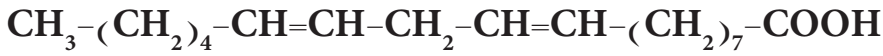
الكليسرول مع حوامض كاربوكسيلية غير مشبعة تحتوي على اصرة مزدوجة او

اكثر . عندما يتعرض الزيت الى الهواء فانه يتم امتصاص الاوكسجين ويكون

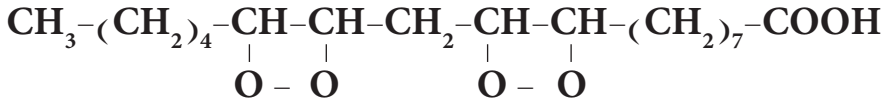
بيروكسايده عضوي فمثلاً حامض اللينولك Linoleicacid صيغته الكيميائية



الصيغة التركيبية له



وعند تعرضه للهواء فانه يكون بيروكساييد عضوي



يعمل البيروكساييد العضوي كعامل مساعد تعجل التجفيف او تكون الغشاء المستقر الصلب للطلاء وتعتمد مسامية الغشاء على طبيعة وتركيز زيت التجفيف وأغشية زيت التانج اقل نفاذية من التي تتكون من زيت بذور الكتان.

2-4-7 الطلاء المائي Water Paint

تكون الطلاءات المائية الحامل فيها عبارة عن محلول مائي يحتوي على :

- 1- بروتين مثل بروتين الصويا .
- 2- مذيبات البروتين .
- 3- مواد حافظة واخرى مانعة للتعفن .
- 4- صبغة يمكن ان تتعلق بالحامل .
- 5- زيت تجفيف .

الشد بين سطوح الصبغة والحامل والمواد الاخرى يتم السيطرة عليه وتعديله حسب المطلوب وذلك باضافة عوامل فعالة سطحية بحيث تذهب الصبغة الى السطح البيئي مغلفة سطح قطرات زيت التجفيف وتمتاز الطلاءات المائية بانها :

- 1- لها فترة جفاف قصيرة ورائحتها قليلة
 - 2- يمكن العمل بها بسهولة بواسطة الفرشاة وتنظيف الفرشاة تتم بطريقة سهلة
 - 4- يمكن استعمال الماء كمخفف
 - 5- تنظيف البقع الناتجة عنها يكون بسهولة وذلك باستخدام قطعة قماش رطبة .
- تمتلك الطلاءات المائية بصورة عامة قدرة قوية على اخفاء السطوح التي تغطي بها بسبب ترتيب الصبغة في الغشاء الجاف .

هل تعلم

توجد الان الكثير من الطلاءات تصمم لاستعمالات خاصة كمقاومة الحرارة ومقاومة النار وطلاءات مضيئة او ضد نمو الفطريات وكذلك طلاءات تبين او تدل على درجة الحرارة.



طلاءات مائية .

العامل المساعد مادة تزيد من سرعة التفاعل دون ان تتغير كيميائياً بشكل دائم ، لقد ساهم الكيميائيون في تطوير المحولات (العوامل) المساعدة حيث ان صناعات اقتصادية كثيرة تعتمد عليها كتكسير واعادة التكوين التي تزودنا بانواع البنزين المختلفة التي نستخدمها في السيارات ، وفي هدرجة الزيوت النباتية لانتاج الزيت الصناعي ، وايضا في صناعة وانتاج الامونيا بعملية هابر . كما ان في بلاد عديدة اصبح من الضروري قانونياً وجود هذه المحولات المساعدة في عوادم (صانصات) السيارات الحديثة حيث ان الاحتراق غير التام للبنزين ينتج غاز CO السام كما يتكون غاز NO السام عند درجات حرارة مرتفعة داخل المحرك في حوالي 1000°C التي تكون كافية لكل من O_2 و N_2 لتكوينه . وان لم يتم التخلص من CO و NO والهيدروكربونات غير المحترقة تؤدي الى تكوين الضباب (الضوء كيميائي) . هذا الضباب اصبح من اكثر الملوثات التي تؤدي الى ايداء الانسان والحيوان والنبات .

تمرين 7-14

لماذا توضع محولات مساعدة على عوادم السيارات؟

هل تعلم

عند استخدام قطعة جديدة من قطع معدنية مصنوعة من نفس المعدن الا ان هذه القطع استعملت لمدة معينة وأعتادت على الجهود المستمرة اثناء الاستعمال فإن التآكل يحدث في القطعة الجديدة دون القطع القديمة ولقد لوحظ ذلك في جسر معلق تصب على نهر الفرات فلقد وجد ان القطع الجديدة التي ادخلت في السلاسل تأكلت باسرع من حلقات السلسلة القديمة .

الحفاز (العامل المساعد) يمكن ان يكون غالي الثمن حيث انه مصنع من سبيكة البلاتين والراديوم و البلازميوم ونتيجة الابحاث للمهندسين الكيميائيين تمت صناعة حفاز من اكاسيد العناصر الانتقالية كاوكسيد الكروم الذي يؤدي الى كفاءة تحويل مماثلة عند وضعها على عوادم السيارات .

كما تم استخدام عنصر الحديد المفتت كعامل مساعد في الصناعة عند انتاج غاز الامونيا بطريقة هابر .

تعتبر العناصر الانتقالية عوامل مساعدة فعالة بسبب :

- 1- لها العديد من حالات التأكسد وبالتالي يسهل عليها نقل الالكترونات وبالتالي خفض طاقة التنشيط وزيادة سرعة التفاعل .
- 2- تستطيع ان ترتبط بالعديد من الايونات والجزيئات في مدى واسع وبالتالي تكون اعداداً مختلفة من الاواصر وبالتالي يمكن ان تؤدي الى ربط والتحام المواد المتفاعلة في مكان التفاعل .

عملية تآكل .



- 1-7 ما المقصود بكل مما يأتي : التخثير، الطلاء، كاشف فروكسيل، الفلترة، التآكل، التطرية، رقم اليود، الضوء الكيميائي، الانودات الذائبة، رقم التصين.
- 2-7 علل ما يأتي :
1. اضافة حفازات في عوادم مساعدة السيارات .
 2. تعتبر العناصر الانتقالية عوامل مساعدة فعالة .
 3. يغمس المغنسيوم في غلايات الماء المنزلي .
 4. عدم استخدام الطلاءات التي تحتوي على صيغة الرصاص البيضاء في طلاءات المطابخ .
 5. اهمية دراسة ومعرفة اسباب التآكل .
 6. استخدام خلاطات او وحدات مزج في محطات معالجة المياه .
 7. استخدام الطبقات الحمراء كصبغة اولية للسطوح المعدنية .
 8. الطلاءات المائية لها القدرة على اخفاء السطوح التي تغطي بها .
 9. اضافة عوامل فعالة سطحية الى الطلاءات المائية .
- 3-7 اذكر ثلاث قواعد للسيطرة على التآكل .
- 4-7 ما الذي يجعل عوامل التخثير اكثر فعالية؟ بين ذلك؟
- 5-7 ما المقصود بالمثبطات وما انواعها حسب طبيعتها الكيميائية؟
- 6-7 اذكر محتويات الحامل في الطلاءات المائية؟
- 7-7 عدد :
1. الصفات المهمة للصبغات .
 2. معدل ومدى التآكل .
- 8-7 بين الطبيعة الكيميائية لكل من :
1. كيفية حدوث التآكل .
 2. زيوت التجفيف .
- 9-7 اذكر مميزات الطلاءات المائية؟
- 10-7 بين التفاعلات الكهروكيميائية للتآكل؟
- 11-7 املأ الفراغات الاتية بما يأتي :
1. عوامل التخثير ذات طبيعة حامضية وهي تتفاعل مع المبينة للفكرة .
 2. عملية المزج السريع لانتشار المادة الكيميائية المخثرة في كل اطراف الماء تدعى
 3. تآكل الحارصين والحديد من تآكل النحاس .
 4. تمتاز طبقة الرصاص البيضاء بقدرة على جيدة وكذلك لا تتأثر .
 5. من المخففات المشتركة في صناعة الطلاء و
 6. يستخدم عنصر كعامل مساعد عند انتشار غاز الامونيا بطريقة هابر .
 7. يعتبر الثوربينين من اقدم المخففات واوسعها انتشاراً في الطلاءات البيئية والمركبات الرئيسية للثوربينين هي

الرموز و الكتل الذرية لبعض العناصر

الكتلة الذرية	الرمز	العنصر	الكتلة الذرية	الرمز	العنصر
254	Es	Einsteinium	227	Ac	Actinium
167	Er	Erbium	27	Al	Aluminium
152	Eu	Europium	243	Am	Americium
253	Fm	Fermium	122	Sb	Antimony
19	F	Fluorine	40	Ar	Argon
223	Fr	Francium	75	As	Arsenic
157	Gd	Gadolinium	210	At	Astatine
70	Ga	Gallium	137	Ba	Barium
73	Ge	Germanium	247	Bk	Berkelium
197	Au	Gold	9	Be	Beryllium
178.5	Hf	Hafnium	209	Bi	Bismuth
4	He	Helium	11	B	Boron
165	Ho	Holmium	80	Br	Bromine
1	H	Hydrogen	112	Cd	Cadmium
115	In	Indium	40	Ca	Calcium
127	I	Iodine	249	Cf	Californium
192	Ir	Iridium	12	C	Carbon
56	Fe	Iron	140	Ce	Cerium
84	Kr	Krypton	133	Cs	Cesium
139	La	Lanthanum	35.5	Cl	Chlorine
259	Lr	Lawrencium	52	Cr	Chromium
207	Pb	Lead	59	Co	Cobalt
7	Li	Lithium	63.5	Cu	Copper
175	Lu	Lutetium	254	Cm	Curium
24	Mg	Magnesium	162.5	Dy	Dysprosium

الرموز و الكتل الذرية لبعض العناصر

الرموز	العنصر	الرموز	العنصر	الرموز	العنصر
101	Ru	Ruthenium	55	Mn	Manganese
150	Sm	Samarium	101	Md	Mendelevium
45	Sc	Scandium	201	Hg	Mercury
79	Se	Selenium	96	Mo	Molybdenum
28	Si	Silicon	144	Nd	Neodymium
108	Ag	Silver	20	Ne	Neon
23	Na	Sodium	237	Np	Neptunium
88	Sr	Strontium	59	Ni	Nickel
32	S	Sulfur	93	Nb	Niobium
181	Ta	Tantalum	14	N	Nitrogen
99	Tc	Technetium	253	No	Nobelium
128	Te	Tellurium	190	Os	Osmium
159	Tb	Terbium	16	O	Oxygen
204	Tl	Thallium	106	Pd	Palladium
232	Th	Thorium	31	P	Phosphorus
169	Tm	Thulium	195	Pt	Platinum
119	Sn	Tin	242	Pu	Plutonium
48	Ti	Titanium	210	Po	Polonium
184	W	Tungsten	39	K	Potassium
238	U	Uranium	141	Pr	Praseodymium
51	V	Vanadium	145	Pm	Promethium
131	Xe	Xenon	231	Pa	Protactinium
173	Yb	Ytterbium	226	Ra	Radium
89	Y	Yttrium	222	Rn	Radon
65	Zn	Zinc	186	Re	Rhenium
91	Zr	Zirconium	103	Rh	Rhodium